

**TUNGSTEN ARİLOKSİT KOMPLEKSİNİN MODİFİYE  
EDİLMİŞ PS-DVB MİKROKÜRELERİNE  
İMMOBİLİZASYONU VE OLEFİNLERİN HALKA AÇILIM  
METATEZ POLİMERİZASYONUNA UYGULANMASI**

**IMMOBILIZATION OF THE TUNGSTEN ARYLOXIDE  
COMPLEX ON MODIFIED PS-DVB MICROBEADS AND  
APPLICATION IN RING OPENING METATHESIS  
POLYMERIZATION**

**ASLI ÜNAL**

**PROF. DR. BÜLENT DÜZ  
TEZ DANIŞMANI**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

2017

Aslı ÜNAL' ın hazırladığı “Tungsten Ariloksit Kompleksinin Modifiye Edilmiş PS-DVB Mikrokürelere İmmobilizasyonu ve Olefinlerin Halka Açılım Metatez Polimerizasyonuna Uygulanması” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI' nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Birgül ZÜMREOĞLU KARAN



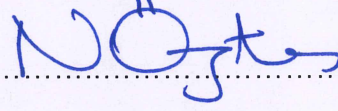
Başkan

Prof. Dr. Bülent DÜZ



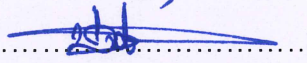
Danışman

Prof. Dr. Nurşen ALTUNTAŞ ÖZTAŞ



Üye

Prof. Dr. Ümmühan ÖZDEMİR ÖZMEN



Üye

Doç. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU



Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- Tezimin/Raporumun 21/06/2017 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- Tezimin/Raporumun ..... tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

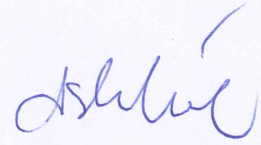
21/06/2017  
Aslı Ünal  
ASLI ÜNAL

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite ve ya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.



20.06.2017

ASLI ÜNAL

## ÖZET

# TUNGSTEN ARILOKSİT KOMPLEKSİNİN MODİFİYE EDİLMİŞ PS-DVB MİKROKÜRELERİNE İMMOBİLİZASYONU VE OLEFİNLERİN HALKA AÇILIM METATEZ POLİMERİZASYONUNA UYGULANMASI

Aslı ÜNAL

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Bülent DÜZ

Haziran 2017, 82 sayfa

Bu çalışmada, bir tungsten ariloksit kompleksi olan  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  katalizörü, amin fonksiyonel grubu içeren polistiren-divinilbenzen(polystyrene-divinylbenzene, PS-DVB) mikrokürelere literatürde tanımlanan immobilizasyon yöntemi ile kimyasal olarak tutturulmuştur. Katalizör hem serbest halde, hem de polimer desteğine tutturulmuş haliyle olefinlerin halka açılımı metatez polimerizasyonunda kullanılmıştır. Siklohepten, siklookten, norbornen ve disiklopentadien olefinlerinin halka açılımı metatez polimerizasyonu (Ring opening metathesis polymerization, ROMP) PS-DVB destekli  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  katalizörü ile ilk kez gerçekleştirilmiştir.

Serbest  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  katalizörü ve PS-DVB destekli  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  katalizörü ile ROMP deneyleri eş zamanlı olarak gerçekleştirilip analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Deneyler sabit sıcaklıkta ( $85^\circ C$ ) yapılmış, katalizörleri etkinleştirmek için  $Bu_4Sn$  kokatalizörü kullanılmıştır.

Monomerler, monosiklik olefinler, bisiklik olefinler ve trisiklik olefinler olmak üzere 3 grupta incelenmiştir. ROMP sonucu elde edilen polimerlerin karakterizasyonları infrared spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR), nükleer

manyetik rezonans (Nuclear Magnetic Rezonans, NMR), diferansiyel taramalı kalorimetri (Differential Scanning Calorimeter, DSC), termal gravimetrik analiz (Thermal Gravimetric Analysis, TGA) ve jel geçirgenlik kromatografisi (Gel Permeation Chromatography, GPC) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

Stereoyapı tayini, <sup>13</sup>C-NMR spektrumları yardımı ile mikroyapı analizi sonuçlarıyla yapılmıştır. Bu analizler sonucunda polimerik ürünlerin büyük ölçüde trans çift bağlar içerdiği gözlenmiştir. Katalizörün destek materyaline immobilize edilmesi, stereoselektiflik ve ürünün geometrik yapısı ile ilgili pek çok parametreyi az ölçüde etkilerken, verimi artırma ve katalizörü üründen ayırmada kolaylık sağlaması açılarından oldukça olumlu katalitik performans göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** PS-DVB, immobilize katalizörler, olefin metatez, WCl<sub>6</sub>, tungsten ariloksit, ROMP, siklohepten, siklookten, norbornen, disiklopentadien

## **ABSTRACT**

# **IMMOBILIZATION OF THE TUNGSTEN ARYLOXIDE COMPLEX ON MODIFIED PS-DVB MICROBEADS AND APPLICATION IN RING OPENING METATHESIS POLYMERIZATION OF OLEFINS**

**Aslı ÜNAL**

**Master of Science, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Bülent DÜZ**

**June 2017, 82 pages**

In this study,  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  catalyst, a tungsten aryloxide complex, was attached to the polystyrene-divinylbenzene (polystyrene-divinylbenzene, PS-DVB) microspheres containing amine functional group by the immobilization method described in the literature. The catalyst was used both in the free state and in the metathesis polymerization of olefin ring-opening as attached to the polymer support. The ring opening metathesis polymerization (ROMP) of cycloheptene, cyclooctene, norbornene and dicyclopentadiene olefins was carried out with  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  catalyst supported PS-DVB for the first time.

ROMP experiments with free and supported catalyst were performed simultaneously and the results of the analyzes are presented comparatively. Experiments were conducted at constant temperature (85 °C) and  $Bu_4Sn$  cocatalyst was used to activate the catalysts.

Monomers have been investigated in 3 groups, monocyclic olefins, bicyclic olefins and tricyclic olefins. The characterizations of the polymers obtained from ROMP were

determined by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analysis Gel permeation chromatography (GPC).

The stereostructure was determined by microstructure analysis with the help of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra. As a result of these analyzes it was observed that the polymeric products contained large amounts of trans double bonds. The immobilization of the catalyst to the support material has little effect on the stereoselectivity and the geometric structure of the product. However, the catalytic efficiency of separating the catalyst have shown very favorable catalytic performance at the edges.

**Keywords:** PS-DVB, immobilized catalysts, olefin metathesis,  $\text{WCl}_6$ , tungsten aryloxide, ROMP, cycloheptene, cyclooctene, norbornene, dicyclopentadiene

## TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmam süresince çalışmalarımı destekleyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, yönlendirmeleriyle çalışmalarına ışık tutan saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Bülent DÜZ 'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bana ve çalışmalarına emeği geçen, her zaman güler yüzü ve pozitif enerjisi ile tez çalışmam süresince beni motive eden, laboratuvar imkanlarını kullanmama müsaade eden saygı değer hocam Prof. Dr. Fatma Sevin DÜZ 'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar imkanlarından ve tecrübelerinden faydalandığım sayın hocam Prof. Dr. Nurşen ÖZTAŞ ALTUNTAŞ 'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

PS-DVB polimer desteğinin sentezinde ve polimerik ürünlerin karakterizasyonlarında verdiği destek için Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN' a teşekkür ederim.

Deney sürecimde ve analiz yöntemlerinde bana yardımcı olup yol gösteren, Demet BAYKAN ÖZER ve Okan İÇTEN hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca motivasyon ve destek veren tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte ve hayatımın her sürecinde beni destekleyen, her zaman yanımda olduklarını bildiğim sevgili ailemin her bir ferdine ayrı ayrı sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından (Proje No: 014D11601002-677) desteklenmiştir.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar.....	ix
ŞEKİLLER .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Olefin Metatez .....	3
2.2. Olefin Metatez Tepkimeleri .....	4
2.2.1. Çapraz ve Self Metatez Tepkimeleri (CM, SM) .....	4
2.2.2. Asiklik Dien Metatez Tepkimeleri (ADMET) .....	5
2.2.3. Halka Kapanması Metatez Tepkimeleri (RCM) .....	6
2.2.4. Halka Açılımı Metatez Tepkimeleri (ROMP) .....	7
2.3. Olefin Metatez Tepkimelerinde Kullanılan Katalizör Sistemleri.....	8
2.3.1. Klasik katalizör sistemleri.....	9
2.3.2. İyi tanımlanmış (Well-Defined) Katalizörler.....	9
2.3.3. Fotokimyasal Katalizör Sistemleri .....	10
2.3.4. Elektrokimyasal Sistemler.....	10
2.3.5. Polimer Destekli Katalizör Sistemleri .....	11
2.4. Bazı Polimer Destekli Katalizör Sistemleri .....	14

2.5. Metatez Tepkimelerinin Endüstriyel Uygulamaları .....	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	21
3.1. Kullanılan Kimyasallar .....	21
3.2. Analiz Cihazları .....	21
3.2.1. NMR analizleri .....	21
3.2.2. Termal analizler .....	22
3.2.3. FTIR analizleri.....	22
3.2.4. GPC analizleri .....	22
3.3. Kullanılan Katalizörün Sentezi .....	22
3.4. –NH <sub>2</sub> Fonksiyonlu PS-DVB Sentezi .....	23
3.5. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu Uygulamaları.....	24
3.5.1. Serbest Katalizör ile Yapılan Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonları ...	24
3.5.2. PS-DVB mikrokürelere immobilize edilmiş Katalizör sistemi ile Yapılan Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonları .....	25
3.6. Katalizörün Aktifleşmesi ve Mikrokürelere Kovalent Bağ ile İmmobilizasyonu.	25
3.7. <sup>13</sup> C NMR Spektrumu ile Mikroyapı Analizleri.....	26
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1. Monosiklik Olefinlerin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonları ve Karakterizasyonları .....	28
4.1.1. Poliheptenamer ve Ps-Poliheptenamer .....	28
4.1.1.1. Poliheptenamer ve Ps-Poliheptenamerin Mikroyapı Analizleri .....	30
4.1.1.2. Poliheptenamer ve Ps-Poliheptenamerin Termal Davranışları.....	35
4.1.1.3. Poliheptenamer ve Ps-Poliheptenamerin GPC analizleri .....	38
4.1.2. Polioktenamer ve Ps-Polioktenamer.....	39
4.1.2.1. Polioktenamer ve Ps-Polioktenamerin Mikroyapı Analizleri .....	41
4.1.2.2. Polioktenamer ve Ps-Polioktenamerin Termal Davranışları .....	46

4.1.2.3. Polioktenamer ve Ps-Polioktenamerin GPC analizleri.....	49
4.2. Bisiklik Norbornenin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu ve Karakterizasyonu .....	50
4.2.1. Polinorbornen ve Ps-Polinorbornen .....	50
4.2.1.1. Polinorbornen ve Ps-Polinorbornenin Mikroyapı Analizleri.....	52
4.2.1.2. Polinorbornen ve Ps-Polinorbornenin Termal Davranışları .....	57
4.2.1.3. Polinorbornen ve Ps-Polinorbornenin GPC analizleri.....	60
4.3. Trisiklik Disiklopentadienin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu ve Karakterizasyonu .....	61
4.3.1. Polidisiklopentadien ve Ps-Polidisiklopentadien .....	61
4.3.1.1. Polidisiklopentadien ve Ps-Polidisiklopentadienin NMR Spektrumları	63
4.3.1.2. Polidisiklopentadien ve Ps-Polidisiklopentadienin Termal Davranışları .....	66
4.3.1.3. Polidisiklopentadien ve Ps-Polidisiklopentadienin GPC analizleri .....	69
5. SONUÇLAR .....	70
KAYNAKLAR.....	73

## TABLULAR

<b>Tablo 1.</b> Poliheptenamer ve Ps-poliheptenamerin $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri ve pik alanları.....	34
<b>Tablo 2.</b> Polioktenamer ve Ps-polioktenamerin $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri ve pik alanları .....	45
<b>Tablo 3.</b> PNBE ve Ps-PNBE polimerlerinin kimyasal kayma değerleri ve pik alanları	56
<b>Tablo 4.</b> eřitli katalizör sistemleri kullanarak norbornenin metatez polimerizasyonu sonuçlarının karşılaştırılması .....	60

## ŞEKİLLER

<b>Şekil 1.</b> Olefin metatez tepkimesi.....	3
<b>Şekil 2.</b> Olefin metatez tepkimelerinin mekanizması .....	4
<b>Şekil 3.</b> Çapraz metatez tepkimesi .....	4
<b>Şekil 4.</b> Asiklik dien metatez polimerizasyonu .....	5
<b>Şekil 5.</b> Halka kapanması metatez tepkimesi .....	6
<b>Şekil 6.</b> Halka açılımı metatez polimerizasyonu .....	7
<b>Şekil 7.</b> Barret' in 'IMes' ligandı içeren, desteklenmiş rutenyum karben katalizörü ...	12
<b>Şekil 8.</b> Grubbs-Nyugen iyi tanımlanmış polimer destekli metatez katalizörü .....	14
<b>Şekil 9.</b> Monolit-destekli rutenyum katalizörü ile halka açılımı metatez polimerizasyonu .....	15
<b>Şekil 10.</b> Silika destekli Shrock katalizörü.....	15
<b>Şekil 11.</b> Anilometil Polistiren Destekli Rutenyum Alkiliden Kompleksi .....	16
<b>Şekil 12.</b> 1) Poliizobutilen (PIB <sub>1000</sub> )-destekli ikinci jenerasyon Grubbs katalizörü ...	16
<b>Şekil 13.</b> Philips Triolefin Prosesi.....	17
<b>Şekil 14.</b> Shell higher olefin prosesi (SHOP) .....	18
<b>Şekil 15.</b> Norsorex prosesi.....	19
<b>Şekil 16.</b> Hüls-Vestenamer prosesi.....	19
<b>Şekil 17.</b> Sikloheptenin halka açılımı metatez polimerizasyonu .....	29
<b>Şekil 18.</b> Poliheptenamerin FTIR spektrumu .....	29
<b>Şekil 19.</b> Ps-poliheptenamerin FTIR spektrumu .....	30
<b>Şekil 20.</b> Poliheptenamerin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (Serbest katalizör).....	31
<b>Şekil 21.</b> Ps-poliheptenamerin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (Desteklenmiş katalizör).....	31

<b>Şekil 22.</b> Poliheptenamerin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve olefinik ve alifatik bölgelerin genişletilmiş spektrumları .....	32
<b>Şekil 23.</b> Ps-poliheptenamerin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve olefinik ve alifatik bölgelerin genişletilmiş spektrumları .....	33
<b>Şekil 24.</b> Poliheptenamerin DSC eğrisi .....	35
<b>Şekil 25.</b> Ps-poliheptenamerin DSC eğrisi .....	36
<b>Şekil 26.</b> Poliheptenamerin TGA eğrisi .....	37
<b>Şekil 27.</b> Ps-poliheptenamerin TGA eğrisi .....	37
<b>Şekil 28.</b> Siklooktenin halka açılımı metatez polimerizasyonu.....	39
<b>Şekil 29.</b> Polioktenamerin FTIR spektrumu .....	40
<b>Şekil 30.</b> Ps-polioktenamerin FTIR spektrumu .....	40
<b>Şekil 31.</b> Polioktenamerin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (Serbest katalizör).....	41
<b>Şekil 32.</b> Ps-polioktenamerin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (Desteklenmiş katalizör).....	42
<b>Şekil 33.</b> Polioktenamerin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve olefinik ve alifatik bölgelerin genişletilmiş spektrumları .....	43
<b>Şekil 34.</b> Ps-polioktenamerin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve olefinik ve alifatik bölgelerin genişletilmiş spektrumları .....	44
<b>Şekil 35.</b> Polioktenamerin DSC eğrisi .....	46
<b>Şekil 36.</b> Ps-polioktenamerin DSC eğrisi .....	47
<b>Şekil 37.</b> Polioktenamerin TGA eğrisi .....	48
<b>Şekil 38.</b> Ps-polioktenamerin TGA eğrisi .....	48
<b>Şekil 39.</b> Norbornenin halka açılımı metatez polimerizasyonu .....	50
<b>Şekil 40.</b> Polinorbornenin FTIR spektrumu .....	51
<b>Şekil 41.</b> Ps-polinorbornenin FTIR spektrumu .....	51

<b>Şekil 42.</b> Polinorbornenin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (Serbest Katalizör).....	52
<b>Şekil 43.</b> Ps-polinorbornenin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (Desteklenmiş Katalizör).....	53
<b>Şekil 44.</b> Polinorbornenin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu ve olefinik ve alifatik bölgelerin genişletilmiş spektrumları .....	54
<b>Şekil 45.</b> Ps-polinorbornenin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu ve olefinik ve alifatik bölgelerin genişletilmiş spektrumları .....	55
<b>Şekil 46.</b> Polinorbornenin DSC Eğrisi .....	57
<b>Şekil 47.</b> Ps-polinorbornenin DSC Eğrisi .....	58
<b>Şekil 48.</b> Polinorbornenin TGA Eğrisi .....	59
<b>Şekil 49.</b> Ps-polinorbornenin TGA Eğrisi .....	59
<b>Şekil 50.</b> Disiklopentadienin halka açılımı metatez polimerizasyonu.....	61
<b>Şekil 51.</b> Polidisiklopentadienin FTIR spektrumu.....	62
<b>Şekil 52.</b> Ps-polidisiklopentadienin FTIR spektrumu.....	63
<b>Şekil 53.</b> Polidisiklopentadienin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	64
<b>Şekil 54.</b> Ps-polidisiklopentadien <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	64
<b>Şekil 55.</b> Polidisiklopentadienin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	65
<b>Şekil 56.</b> Ps-polidisiklopentadienin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	65
<b>Şekil 57.</b> Polidisiklopentadienin DSC eğrisi .....	66
<b>Şekil 58.</b> Ps-polidisiklopentadienin DSC eğrisi .....	67
<b>Şekil 59.</b> Polidisiklopentadienin TGA eğrisi .....	68
<b>Şekil 60.</b> Ps-polidisiklopentadienin TGA eğrisi .....	68

## SİMGELER VE KISALTMALAR

ROMP	Halka açılımı metatez polimerizasyonu
ADMET	Asiklik dien metatez polimerizasyonu
RCM	Halka kapanma metatezi
CM	Çapraz metatez
SM	Self metatez
PS-DVB	Polistirendivinilbenzen
PCO	Polioktenamer
PNBE	Polinorbornen
PDCPD	Polidisiklopentadien
PDI	Polidispersite indeksi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
TGA	Termal gravimetrik analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
M <sub>n</sub>	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M <sub>w</sub>	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
Ps-poliheptenamer	Destekli katalizör ile elde edilen polimer
Ps-polioktenamer	Destekli katalizör ile elde edilen polimer
Ps-pnbe	Destekli katalizör ile elde edilen polimer
Ps-pdcpd	Destekli katalizör ile elde edilen polimer
PIB	Poliizobutilen
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridine

# 1. GİRİŞ

Olefin metatez tepkimeleri, birçok alanda sağladığı avantajlarla oldukça faydalı ve başarılı tepkimeler olarak bilinmektedir. Karbonlar arası bağ oluşumunu içeren olefin metatez tepkimelerine karşı olan ilgi, günümüze dek yapılan çarpıcı çalışmalarla birlikte artan bir grafiğe sahiptir.

Metatez reaksiyonunun başlatıcıları olarak kullanılabilen çok sayıda iyi tanımlanmış metal karben kompleksinin hazırlanması, ortaya çıkan önemli ilerlemelerin nedeni olarak gösterilebilir. Metal-karbon çift bağını içeren karben katalizörlerle geniş çapta araştırmalar yapılmaktadır. İyi tanımlanmış karben komplekslerinin ortaya çıkması ile birlikte, C-C bağı oluşturma için en verimli yöntemlerden biri haline gelmiştir. İyi tanımlanmış (well-defined), tek bileşenli metatez katalizörlerinin geliştirilmesi, halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP), asiklik dien metatez (ADMET) polimerizasyonu, çapraz metatez (CM) gibi metatez bazlı reaksiyonların çeşitlenmesine olanak sağlamıştır [1-3]. Bu katalizörlerle olefin metatez tepkimeleri daha iyi kontrol edilebilmektedir [4]. Olefin metatez reaksiyon mekanizmasının aydınlatan ve çeşitli etkin katalizörler sentezleyen Chauvin, Schrock ve Grubbs, 2005 yılında Kimya Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir [5-7].

Polimer destekli katalizörler metatez tepkimelerinde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Desteklenen katalizörlerin genel olarak kullanımı bazı potansiyel avantajları da beraberinde getirmektedir. Desteklenmemiş molibden esaslı başlatıcılar, basitçe bir baz ilâve edilerek sırasıyla hem monomerik hem de polimerik ürünlerden uzaklaştırılabilirken, rutenyum esaslı başlatıcıların özellikle polimerik ürünlerden çıkarılması uzun uğraşlar gerektirmektedir [8, 9].

Polimere immobilize katalizörler, üründen kolaylıkla ayrılabilmesi ve tekrar kullanılabilirliği gibi avantajları sayesinde etkin bir şekilde uygulanmaktadır. Katalizör immobilizasyonunun kalıcı olarak (kovalent bağlı) gerçekleştirildiği durumlarda, ürünlerin metal iyonları ve ligandlarla kontaminasyonu önemli ölçüde azalmaktadır [10-12]. Bunun sonucu olarak, saflaştırma işlemlerinin maliyeti ve katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği sayesinde toplam maliyet büyük ölçüde azalmaktadır. Aynı zamanda

yeniden kullanıma elverişli desteklenmiş katalizörler, yüksek verim gerektiren proseslerde ve sürekli akış reaktörlerinde de kullanılabilir [13].

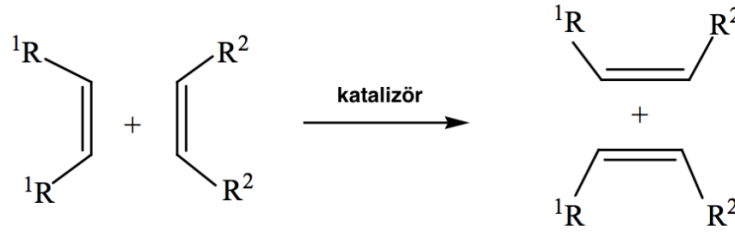
Bu çalışmada, serbest katalizör sistemi ve polimerik bir destek malzemesi üzerine bağlanan katalizör sistemi ile halka açılımı metatez polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Polimerik destek malzemesi olarak polistirendivinilbenzen (PS-DVB), katalizör olarak  $W(OC_6H_3Cl_2)_2Cl_4/Bu_4Sn$  sistemi kullanılmıştır. Bu katalizör sistemi daha önce düz zincirli olefinlerin metatezinde etkin bir şekilde kullanılmıştır [14]. Bu tez kapsamında da, siklookten, siklohepten, norbornen ve disiklopentadien monomerlerinin halka açılımı metatez polimerizasyonları bu katalizör sistemiyle ilk kez gerçekleştirilmiştir.  $W(OC_6H_3Cl_2)_2Cl_4/Bu_4Sn$  serbest katalizör sistemi ve PS-DVB mikroküreler üzerine kovalent bağ ile tutturulmuş katalizör sistemiyle ayrı ayrı elde edilen polimerik ürünler karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Polimerlerin yapıları kromatografik ve spektroskopik yöntemler yardımı ile tayin edilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Olefin Metatez

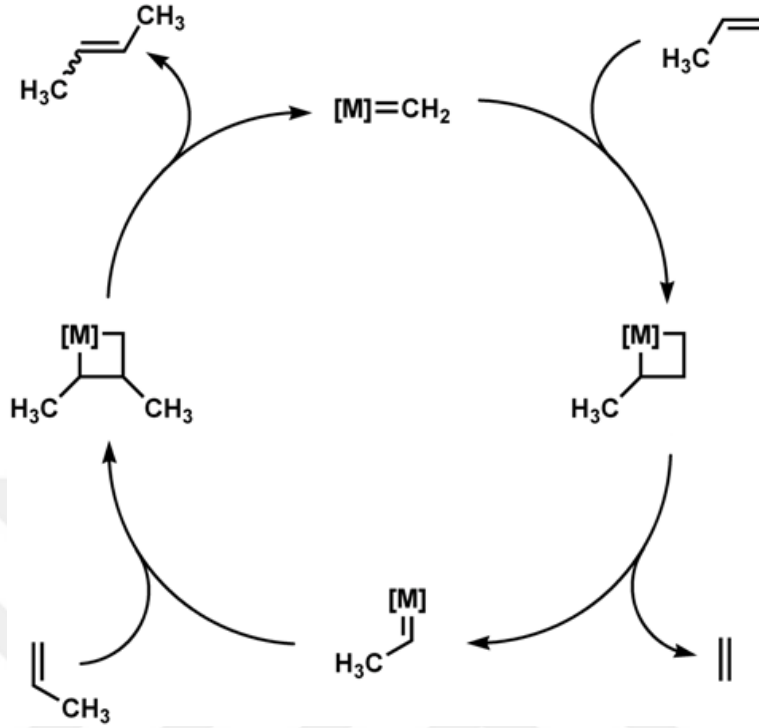
Metatez, çok yönlü oluşu ve sağladığı çeşitlilik sayesinde en önemli kimyasal tepkimelerden biri haline gelmiştir. Bu tepkimeler, inorganik ve organometalik kimyada araştırma aşamasının ötesine geçerek organik, polimer ve malzeme kimyası gibi farklı alanlarda kullanılan bir araç haline gelmiştir [15]. Metatez terimini Calderon 1967 yılında literatüre kazandırmıştır [16].

Olefin metatez, doymamış karbon-karbon bağlarının, metal karben kompleksleri varlığında yeniden düzenlendiği tepkimelere verilen addır. Geliştirilen etkin katalizörler ile birlikte olefin metatez tepkimeleri, C-C bağ oluşumu için etkili bir yöntem haline gelmiştir [17] (**Şekil 1.**).



**Şekil 1.** Olefin metatez tepkimesi

Chauvin ve Herisson tarafından önerilen metalaksiklobütan mekanizmasının kabul görmüş, yapılan bir çok çalışma ile tepkimenin bir metal-karben başlatıcı ile gerçekleştiği anlaşılmıştır [18]. Bu mekanizmaya göre başlangıçta, bir geçiş metali kompleksi bir olefin ile reaksiyona girerek metalaksiklobütan oluşturur, bu da bir sonraki adımda yeni metal-karben parçasını ve diğer bir olefinik ürünü serbest bırakarak parçalanır. Karben, metal-karbenin yenilenmesi ile birlikte yeni bir katalitik döngünün başlatılmasını sağlar (**Şekil 2.**).



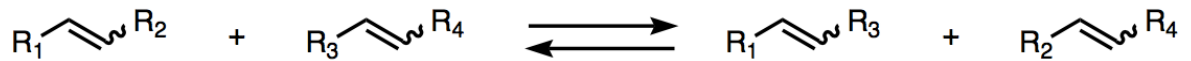
Şekil 2. Olefin metatez tepkimelerinin mekanizması

## 2.2. Olefin Metatez Tepkimeleri

Olefin metatez tepkimeleri, çapraz ve self metatez tepkimeleri (CM, SM), asiklik dien metatez tepkimeleri (ADMET), halka kapanması metatez tepkimeleri (RCM) ve halka açılımı metatez tepkimeleri (ROMP) başlıkları altında incelenebilir.

### 2.2.1. Çapraz ve Self Metatez Tepkimeleri (CM, SM)

Çapraz metatez (CM) iki düz zincirli olefin arasında alkiliden veya karben kısımlarının, molekül içi karşılıklı değişimi olarak tanımlanabilir [19-21]. (Şekil 3.)



Şekil 3. Çapraz metatez tepkimesi

Çapraz metatez süreçleri katalitiktir ve genelde hafif koşullar altında yüksek verimler elde edilebilmektedir. Uç olefinlerin tepkimesi sonunda elde edilen gaz halindeki etilen, endüstriyel uygulamalar için önemli bir yan üründür. Çapraz metatez tepkimelerinde kullanılan reaktifler, diğer katalitik C-C bağ oluşturma tepkimelerine göre daha ucuz ve pratiktir. Tepkime sonucunda oluşan ürünler, başka yapılar oluşturmak veya modifiye etmek için uygundur (örneğin, hidrojenasyon, epoksidasyon, halojenleme). Avantajlarının yanı sıra, çapraz metatez prosesleri, örneğin halka kapanması metatezinde olduğu kadar entropik açıdan elverişli değildir [22].

Bir olefinik grup ile bir elektron eksikliği olan alken arasındaki çapraz metatez, organik sentezin en zorlu tepkimelerinden biridir. Farklı araştırma grupları, esterler, aldehitler, ketonlar gibi elektron çekici gruplarla çeşitli çalışmalar yapmışlardır [23, 24].

Self metatez (SM) tepkimeleri, bir olefinin iç metatez tepkimesinin söz konusu olduğu tepkimelerdir. Seçicilik sorunu ortaya çıkmadığından dolayı dönüşüm yüksek verimle devam etmektedir [25].

### 2.2.2. Asiklik Dien Metatez Tepkimeleri (ADMET)

Asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET), iki uç karbonu çift bağlı dien yapılardan bir metatez katalizörü varlığında, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edildiği basamaklı bir kondenzasyon reaksiyonudur [26]. Bu polimerizasyon yöntemi ile olefin, amin, ester, karbonat, eter, silikon ve bor gibi farklı fonksiyonel gruplara sahip çeşitli polimer türleri sentezlenebilmektedir [27] (**Şekil 4.**).



**Şekil 4.** Asiklik dien metatez polimerizasyonu

Asiklik dien metatez polimerizasyonları tersinirdir ve molar monomer derişimini artırmak için polimerizasyon çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmektedir. Küçük bir molekül olan etilen yan ürününün uzaklaştırılması ile reaksiyon ilerler. Etilenin uzaklaştırılmasıyla denge reaksiyonu tersinmez olarak polimer oluşumuna doğru ilerler ve molekül ağırlığı artar [28].

İyi-tanımlanmış (well-defined) katalizör sistemleri sayesinde, asiklik dien metatez polimerizasyonu mekanizması oldukça açık şekilde bilinmektedir. Bu polimerizasyon prosesi boyunca oluşan yan reaksiyonlar, halkalaşma ve olefin değişim reaksiyonlarıdır. Halkalaşma genelde polikondenzasyon tepkimelerinde gözleendiğinden dolayı oluşabilecek halka kapanma metatez reaksiyonlarını (RCM) azaltmak adına uzun zincirli monomerler tercih edilir [29].

### 2.2.3. Halka Kapanması Metatez Tepkimeleri (RCM)

Halka Kapanması metatezi (RCM), aynı molekül üzerindeki iki olefin bölgesinin moleküller arası reaksiyonundan meydana gelir ve reaksiyon sonucunda yeni karbon-karbon bağları kurularak halkalı bir alken yapısı ortaya çıkar (**Şekil 5.**). Halka kapanması metatez tepkimeleri ile farklı büyüklüklerde pek çok halkalı yapı sentezlenebilmektedir. Bu özelliğiyle bir çok doğal ürün sentezinde yararlı bir araç olarak tercih edilmektedir. Kapanması zor olarak görülen pek çok halka, katalizör yapısının seçimliliğine bağlı olarak bu yöntemle kapanabilmektedir [30].

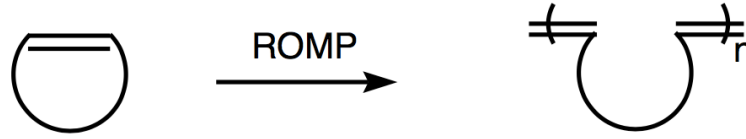


**Şekil 5.** Halka kapanması metatez tepkimesi

RCM, karbosiklik ve heterosiklik halka sistemlerinin oluşturulması için çok önemli bir araçtır. Halka kapanış dönüşümlerinin hızı ve seçiciliği genellikle olefinin ve katalizör sisteminin özellikleri arasındaki doğrudan ilişki ile belirlenmektedir [31].

#### 2.2.4. Halka Açılımı Metatez Tepkimeleri (ROMP)

Halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP), yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin eldesinde keşfedilmiş ilk olefin metatez tepkimesi olması özelliğiyle oldukça önemlidir. Tepkime halkalı olefinlerin sahip olduğu halka gerginliğinin termodinamik itici gücü ile devam eder. Polimerizasyon, zincir ekleme tipi mekanizma ile ekzotermik olarak meydana gelir (**Şekil 6.**). Halka açılımı metatez polimerizasyonu, çeşitli polimer ve kopolimer sentezlerinde oldukça faydalı bir reaksiyon çeşidi olarak bilinmektedir [2, 32].



**Şekil 6.** Halka açılımı metatez polimerizasyonu

Halka açılımı metatez polimerizasyonu teknolojisi, diğer polimerizasyon yöntemleri ile elde edilemeyen özel polimerlerin hazırlanmasına izin vermektedir. ROMP sistemlerinin çoğu düşük polidispersite ile, yapı ve molekül ağırlığı kontrolünü yüksek seviyede gerçekleştirebilmektedir. Halka açılımı metatez polimerizasyonunun önemi, endüstriyel açıdan önem taşıyan polidisiklopentadien, polisiklookten ve polinorbornen gibi polimerlerin üretimi için kullanılmasıyla birlikte artmıştır [33].

Halkalı olefinlerin, geçiş metal bazlı katalizörler ile halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) bir çok araştırma grubu tarafından çalışılmıştır. Bu reaksiyonlar, polimerdeki çift bağların sayısının korunduğu önemli süreçler olarak bilinmektedir [34-36].

Klasik katalizör sistemlerinden, Grubbs ve Schrock tarafından geliştirilen iyi tanımlanmış başlatıcılara kadar uzanan katalizörlerin değişkenliği, diğer polimerizasyon yöntemleri ile elde edilemeyen özel polimerlerin hazırlanmasına olanak sağlamıştır [37-39].

Siklik olefinlerin halka açılımı metatez polimerizasyonunda (ROMP) kullanılan en yaygın katalizör sistemleri tungsten, molibden ve rutenyum bileşiklerinden, özellikle bu metallerin alkiliden komplekslerinden oluşmaktadır [40].

Araştırmaların çoğu norbornen türevlerinin polimerizasyonuna yoğunlaşmış olmasına rağmen, nispeten düşük gerilimli siklik olefinler de çalışılmaktadır, bu da doymamış polimerleri kullanarak yeni homopolimerlerin ve blok kopolimerlerin sentezi için geniş bir uygulama imkânı sunmaktadır.

### **2.3. Olefin Metatez Tepkimelerinde Kullanılan Katalizör Sistemleri**

Olefin metatez tepkimelerini başlatmada kullanılan çok sayıda katalizör sistemi bilinmektedir. Bu katalizör sistemleri bir veya daha fazla bileşenden oluşabilmektedir [41]. Katalitik sistemler homojen veya heterojen olabilmektedir. Katalizör sistemlerinde aktif olan bir çok geçiş metali olsa da Mo, W, Re, Ru bazlı sistemler daha etkili ve popüler olanlarıdır. Nadiren de olsa geçiş elementi olmadığı halde metatez reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan bileşikler mevcuttur.

Reaktantların sahip olduğu termodinamik kararsızlık, bazı metatez tepkimelerinde bir çok katalizörün etkin oluşunu beraberinde getirmektedir. Bu termodinamik kararsızlık durumunun sonucu olarak, norbornen ve siklobüten gibi gergin halka yapısına sahip olan olefinlerin metatezi birçok geçiş metali (Ti, Ru, Os, Ir gibi) bileşiği tarafından rahatlıkla katalizlenebilmektedir. Siklopenten gibi halka gerginliği daha az olan olefinlerin metatez polimerizasyonu kontrollü şartlar ve etkin katalizörler gerektirmektedir. Hemen hemen termonötral olan asiklik olefinlerin metatezi W, Mo, Re ve Ru bazlı etkin katalizör sistemleri kullanılarak hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilir.

Katalizör sistemleri için optimum koşullar pek çok farklı parametrenin ayarlanması ile yapılmaktadır. Kokatalizör bileşikleri, geçiş metali içermeyen genelde I-IV grup elementlerinin bileşiklerinden oluşmaktadır. Sıklıkla kullanılan kokatalizörler olarak BuLi, EtAlCl<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>Al, R<sub>4</sub>Sn (R=Me, Bu, vs.) bileşikleri bilinmektedir. Burada Aliminyum içeren bileşiklerin aktiviteleri, bağlı olan grubun elektron çekme isteğine göre EtAlCl<sub>2</sub> > Et<sub>2</sub>AlCl > Et<sub>3</sub>Al şeklinde sıralanmaktadır [42].

### 2.3.1. Klasik katalizör sistemleri

Klasik katalizör sistemleri, heterojen veya homojen sistemler olarak, iki veya daha fazla bileşenden meydana gelmektedir. W, Mo, Re dan elde edilen bileşikler en aktif grubu oluşturmakla beraber, diğer geçiş metallerinin bileşikleri de mevcuttur [43]. Literatürde bir çok homojen katalizör sistemi bulunmaktadır [44-47]. Tipik olarak kullanılan homojen klasik katalizör sistemleri, WCl<sub>6</sub>/Et<sub>2</sub>O/SnR<sub>4</sub>, WCl<sub>6</sub>/EtOH/EtAlCl<sub>2</sub>, MoCl<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/RAlCl<sub>2</sub>, ve ReCl<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dir.

Heterojen sistemler daha çok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Genellikle geçiş metali bileşiklerinin oksitleri veya karbonillerinin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> gibi bir destek maddesine tutturulmasıyla bu sistemler oluşturulmaktadır [48, 49]. Tipik olarak kullanılan heterojen katalizör sistemleri MoO<sub>3</sub>/CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dır. Heterojen katalizörler yüksek sıcaklıklarda hidrojen, oksijen veya hidroklorik asit gibi farklı gazlar eşliğinde aktifleştirilirler.

### 2.3.2. İyi tanımlanmış (Well-Defined) Katalizörler

İyi tanımlanmış (well-defined) katalizör sistemleri, metatez reaksiyon mekanizmasının açıklanması sonrasında araştırmacıların, reaksiyonun ara maddelerine katalizör olarak benzer bileşiklerin, yani metal karbenoidler ve metalasiklobutan komplekslerinin kullanımını keşfetmelerine yol açmasıyla birlikte ortaya çıkmıştır. Bu durum, iyi tanımlanmış bir yapıya sahip olan yeni nesil katalizörlerin geliştirilmesini de beraberinde getirmiştir.

Bu sistemler daha toleranslıdır ve bazıları suda veya hava ortamlarında bile kullanılabilir. Ayrıca, iyi tanımlanmış katalizörlerin, klasik katalizörlere göre daha düşük olan reaktivitesi ve farklı ligandlarla birlikte aktivitelerinin değiştirebilmesi polimerizasyon reaksiyonları için etkinlik ve seçiciliği artırmıştır [33].

### **2.3.3. Fotokimyasal Katalizör Sistemleri**

Fotokimyasal katalizörler, ilk kez  $WCl_6$  ün tetrakloroetan içerisinde iken ışınlandığında aktivitesinin arttığı saptandığında fark edilmiştir [50]. Sonrasında fotokimyasal metatez katalizörlerin uyarılmasında civa lambası ışın kaynağı olarak kullanılmıştır. Olefin ilavesinin, ışınlamanın başında, ışınlanmadan hemen sonra veya fotokimyasal aktif ürünün oluşması için belli bir zaman sonra yapılışına göre farklı sonuçlar gözlenmiştir [51].

### **2.3.4. Elektrokimyasal Sistemler**

Elektrokimyasal olarak aktif katalizör sistemleri ilk olarak Lehmkuhl tarafından 1973 yılında çalışılmıştır [52]. Doymamış hidrokarbonların aktive edilmesi için, geçiş metal komplekslerinin indirgen bir reaktif ile parçalanması sonucu katalitik özelliklere sahip ürünlerin sentezlenmektedir. Elektrokimyasal süreçler ile bu katalitik sistemlerin sentezinin gerçekleştirilebileceği ve sonuçta normal metatez ürünlerinin oluştuğu saptanmıştır [53]. Elektrokimyasal yöntemin önemli özelliklerinden biri, indirgen maddelerin oksidasyon basamaklarının kontrolü ile kararlı hale geçirilebilmesi ve ileri düzeyli yan tepkimelerin önlenmesi olasıdır. Anabilim dalımız metatez araştırma grubunca elektrokimyasal sistemler ile ilgili mekanistik çalışmalar gerçekleştirilmiştir [54]. W ve Mo bazlı katalizör sistemlerinin elektrokimyasal yöntemle aktive edilmesi üzerine araştırma grubumuz tarafından bir çok çalışma gerçekleştirilmiştir [55-61].

### 2.3.5. Polimer Destekli Katalizör Sistemleri

Polimer destekli metatez katalizörleri ile ilgili araştırmalar, metatez katalizörlerinin hala bir metal tuzu ve bir alkilleyici ajan karışımından oluştuğu ilk metatez çalışmalarına, yani 1970' lere dayanmaktadır. Polimer bağlı difenilfosfinin,  $\text{Mo}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2(\text{NO})_2$  başlatıcısı ile muamele edilmesiyle elde edilen bir polistiren destekli molibden esaslı katalizör sunulmuştur [62]. Bu katalizör,  $\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  ile aktiveleştirildikten sonra, 1,7-oktadien'in halka-kapanma metatezini (RCM) gerçekleştirmiştir. Buna ek olarak, polimer destekli bir ko-katalizör, yani polimer- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SnMe}_3$  sentezlenip,  $\text{WCl}_6$  ile reaksiyona sokulmuştur, sonrasında aynı reaksiyonda kullanılmıştır. Süzme işleminden sonra ürünlerin renksiz oldukları belirtilmiştir.

Neckers ve grubu tarafından  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ve  $\text{W}(\text{CO})_6$ ' nın immobilizasyonu için polimer bağlı bi-fenil grupları kullanılmıştır [63].  $\text{EtAlCl}_2$  ile aktivasyon sonrasında, desteklenen sistemler, W bazlı sistemin daha aktif olduğu 2-penten'in metatezinde kullanılmıştır. Her iki sistemin de tekrar tekrar kullanılabilirliği görülmüştür.

Benzer şekilde, Buschmeyer ve ekibi  $\text{W}(\text{CO})_6$  'nın, polimer bağlı di-fenilfosfinler vasıtasıyla immobilizasyonunu araştırmıştır. Ayrıca, klorometile edilmiş poli(stiren-ko-divinilbenzen) (PS-DVB),  $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{-}(\text{Cp})](\text{Cp})\text{siklopentadienil}$  ile reaksiyona sokulmuştur [64]. Her iki destekli katalizör  $\text{i-BuAlCl}_2$  ile aktive edilmiş ve trans-3-heptenin metatezi için kullanılmıştır. Bu deneylerde, PS-DVB e kovalent olarak bağlı olan  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{Cp})]$  kısmı, geri dönüşümü yapılabilen tek destekli katalizör olmuştur.

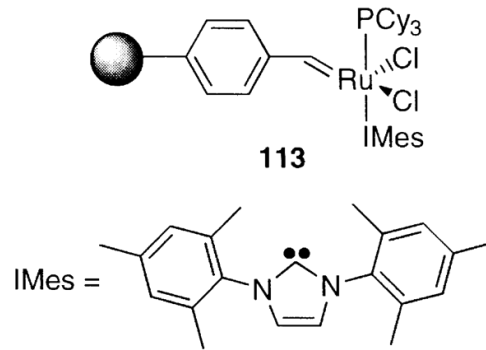
Berglund ve Andersson,  $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{piridin})_2\text{Cl}_2$  'de bir piridin ligandının yerini alması için polimer bağlı fosfanları kullanmışlar ve katalizörü hareketsiz hale getirmişlerdir. Aktif türlere  $\text{EtAlCl}_2$  ilave edilerek polar polimerin, polar olan (hidroksil) alanlarını bloke edebilmek için büyük miktarlarda alüminyum reaktifler gerektiği anlaşılmıştır [65].

Plessis ve ekibi kuvvetli bir anyon değiştirici ile destekli  $\text{W}(\text{CO})_6$  çalışması yapmıştır [66]. 1-okten'in metatezi için aktivatör olarak  $\text{EtAlCl}_2$  kullanılmışlardır.

Bu araştırma alanındaki gelişmelerin birçoğu Grubbs ve ekibinden gelmiştir. 1995 yılında Grubbs ve ekibi tarafından bazı polimer destekli rutenyum metatez katalizörleri geliştirilmiştir [67]. Destekli katalizörleri elde etmek için rutenyum alkiliden kompleksinde, disikloheksilfosfin fonksiyonlu polistiren reçinesi ile ligand değişimi yapılmıştır. Desteklenmiş katalizörlerin reaktivitesi, cis-2-penten'in asiklik olefin metatezinde ve norbornenin halka açılımı metatez polimerizasyonunda incelenmiştir.

Li ve ekibi PS destekli  $WCl_6$  ve  $(ArO)_3WCl_3$  üzerinde disiklopentadien'in (DCPD) halka açılımı metatez polimerizasyonu ile ilgili çalışmalar yapmıştır [68, 69]. Aktivasyon,  $Et_2AlCl$  kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Barrett ve ekibi, desteklenmiş metatez katalizörü alanına önemli katkılar sağlamıştır [70]. Barret ve ekibinin ikinci nesil polistiren-bağlı alkiliden katalizörleri, vinil polistirenin, aktif bir 'IMes' ligandı içeren, desteklenmemiş rutenyum karben ile reaksiyona sokulmasıyla oluşturulmuştur [71] (**Şekil 7.**). Bu süreçte aktif alkiliden çözeltiye salınır ve tepkime tamamlandıktan sonra destek materyali tarafından tekrar bağlanır. Bu tür kompleksler "bumerang" katalizörleri olarak adlandırılmıştır.



**Şekil 7.** Barret' in 'IMes' ligandı içeren, desteklenmiş rutenyum karben katalizörü

İyi tanımlanmış (well-defined) metatez katalizörlerin sentezlenmesiyle birlikte, ilk destekli versiyonları da ortaya çıkmıştır. Elde edilen destekli metatez katalizörler kimya mühendisliğinin yanı sıra organik ve farmasötik kimyaya da yön vermektedir.

➤ Olefin metatez katalizörlerinin immobilizasyonu ile ilgili başlıca zorluklar şunlardır:

1. Homojen katalizörlerde gözlemlenen yüksek aktivitelerin ve uygun reaksiyon oranlarının korunmasındaki zorluklar,
2. Katalizörün geri dönüşümü için pratik prosedürlerin geliştirilmesi ve yeniden kullanım için etkili katalitik aktivitenin sağlanmasındaki zorluklar,
3. Toksik metal kontaminantlarından arındırılmış saf ürünlere doğrudan erişim,
4. Asimetrik sentez için kullanılabilen etkin kiral katalizörlerin mevcudiyetindeki eksiklik,
5. Bazen yüksek maliyet,
6. Polimer desteklerin karmaşık yapılarından kaynaklanan karakterizasyon sorunları.

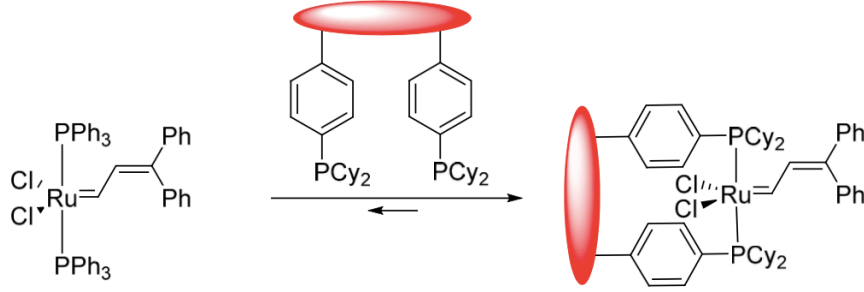
➤ Katalizörlerin polimerler ile desteklenmesinin getirdiği avantajlar şunlardır:

1. Destekli katalizörlerin yeniden kullanılabilmesi,
2. Sürekli akışkan yataklı proseslere uyumluluk göstermesi ve seri üretim gerektiren sistemlere olanak sağlaması,
3. Polimerik destek malzemelerinin, düşük molekül ağırlıklı sistemlere göre toksik etkilerinin daha az olması,
4. Polimerik desteğin bir yıkama işlemi ile kolaylıkla tepkime ortamından uzaklaştırılabilmesi,
5. Bazı durumlarda, aktivite ve seçicilik parametrelerinin çözünebilen formlara göre daha yüksek olması sonucu verimin artırılması,

Metatez reaksiyonlarında kullanılmak üzere polimerler ile desteklenen katalizörler sentez işlemlerini kolaylaştırdığından dolayı hem akademik hem de endüstriyel alan için daha ilgi çekici hale gelmektedir. Süreklilik ve geri dönüştürülebilirlik özelliklerine sahip birçok aktif sistem zaten mevcut olduğundan, bu araştırma alanındaki gelecek vaad eden çalışmalar, asimetrik ve/veya büyük ölçekli metatez reaksiyonları için katalizörlerin geliştirilmesi şeklinde olabilir.

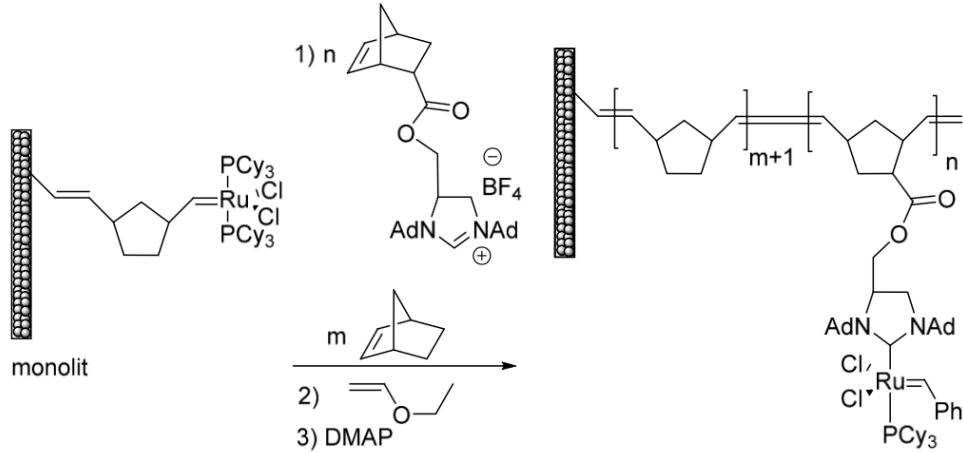
## 2.4. Bazı Polimer Destekli Katalizör Sistemleri

ROMP da kullanılan ilk polimer destekli metatez katalizörü örneği aynı zamanda ilk iyi tanımlanmış polimer destekli metatez katalizörüdür. Grubbs ve Nyugen bu çalışmada, polistirendivinilbenzen (PS-DVB) destekli  $\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$  katalizörünü sentezlemişlerdir [67] (**Şekil 8.**).



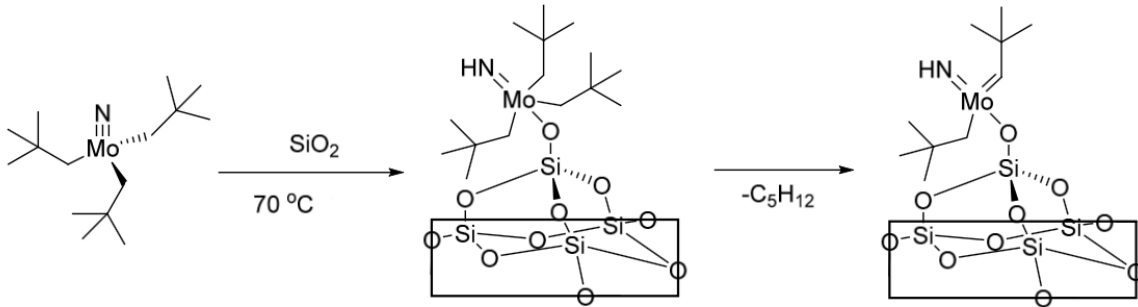
**Şekil 8.** Grubbs-Nyugen iyi tanımlanmış polimer destekli metatez katalizörü

Rutenyum bazlı ROMP katalizörleri için katalizör desteği olarak kullanılan çözünmeyen organik destekler monolitik materyaller içermektedir. Bu tür malzemeler 1970'lerden beri bilinmekteydi, fakat Fréchet ve Svec tarafından yapılan çalışmalar sonrasında dikkat çekmiştir [72, 73]. Bu gibi ortamlar, metatez katalizör destekleri olarak da kullanılmıştır. Monolit destekli rutenyum bazlı metatez katalizörleri ile ilgili çalışma Buchmeiser tarafından yapılmıştır [74]. Monolit, borosilikat bir kolon içerisinde diklorometan ve 2-propanol varlığında, norbornenin (NBE) ve heksahidro-1,4,5,8-ekzo-endo-dimetanonaftalenin (DMNH6) halka açılımı metatez kopolimerizasyonu yoluyla üretilmiştir (**Şekil 9.**).



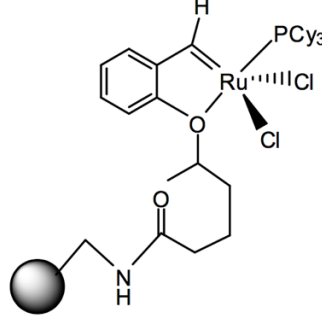
**Şekil 9.** Monolit-destekli rutenyum katalizörü ile halka açılımı metatez polimerizasyonu

Halka açılımı metatez polimerizasyonunda kullanılan Schrock'ın molibden katalizörleri heterojen desteklere immobilize edilmiştir. Bununla birlikte, Molibden bazlı ROMP katalizörlerinin hava ve neme duyarlılıkları nedeniyle, polimerik desteklere immobilizasyonunun yapıldığı çok fazla çalışma yoktur. 1996 yılında Basset grubu tarafından bir çalışma bulunmaktadır [75]. Molibden kompleksi, silis üzerine 70 °C'de immobilize edilmiştir (**Şekil 10.**). Bu desteklenmiş kompleks ile, yüksek verimde 25 °C'de norbornen ve cis-siklookten'in ROMP ürünleri elde edilebilmiştir. Bu ROMP ürünlerinin, yaklaşık olarak 310,000 Da sayıca ortalama molekül ağırlığına (Mn) ve 1.8 polidispersiteye (PDI) sahip olduğu gözlenmiştir.



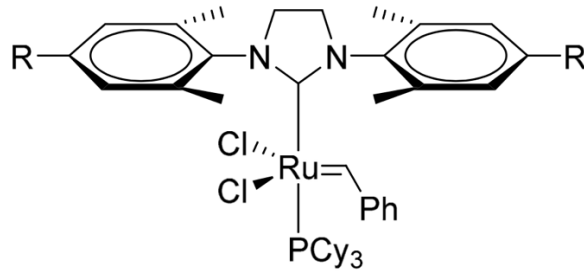
**Şekil 10.** Silika destekli Shrock katalizörü

Dowden ve ekibinin 2000 yılında sentezlediği farklı tip çözücüler ile kullanılabilen metatez katalizörü **Şekil 11.** de gösterilmiştir. Aminometil polistiren destekli rutenyum alkiliden kompleksleri degaze edilmemiş çözücülerde dahi metatez tepkimelerinde kullanılabilir [76].



**Şekil 11.** Anilometil Polistiren Destekli Rutenyum Alkiliden Kompleksi

Grubbs ve ekibi, daha yeşil bir metatez reaksiyonu prosesi geliştirmeye çalışırken, halka açılımı metatez polimerizasyonlarını katalizlemek için sulu ortamda kullanılabilen, oldukça aktif PEG-bağlı rutenyum komplekslerinin sentezini gerçekleştirmiştir. Örnek olarak PEG<sub>5000</sub> konjuge N-heterosiklik karben içeren rutenyum benziliden katalizörü verilebilir [77].



- 1) R = PIB
- 2) R = Me

**Şekil 12.** 1) Poliizobutilen (PIB<sub>1000</sub>)-destekli ikinci jenerasyon Grubbs katalizörü

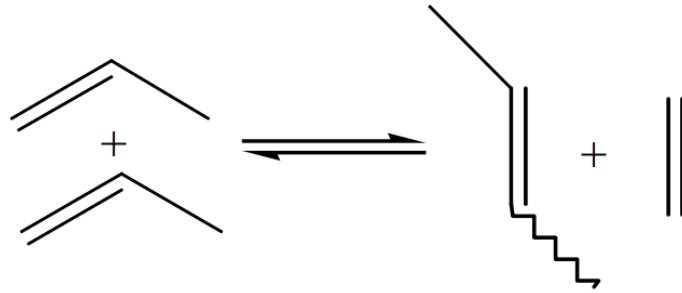
2) Grubbs Katalizörü

Bazzi ve Bergbreiter, PIB-destekli ikinci jenerasyon Grubbs katalizörünün aktivitesi ve geri kazanımını ölçmek için bu katalizör ile norbornenin halka açılımı metatez polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir [78]. PIB-destekli ikinci jenerasyon Grubbs katalizörü Şekil 12. de gösterilmiştir.

## 2.5. Metatez Tepkimelerinin Endüstriyel Uygulamaları

Modern piyasaya yeni bir polimerin adım atabilmesi zorlu bir girişimdir. Yeni bir malzeme uygun bir fiyat-performans aralığına sahipse bir dereceye kadar ticari başarı elde etmesi mümkündür. 1950'lerden beri polimerlerin halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) yoluyla hazırlanması ile ilgili bir dizi araştırma yapılmış olup bunların bazıları ticari açıdan önem taşımaktadır.

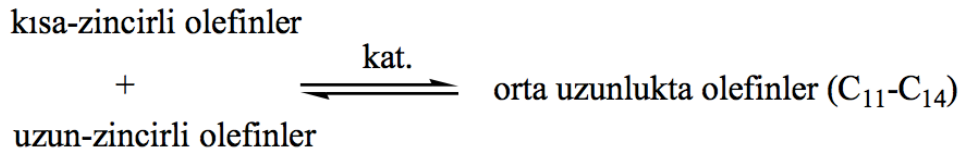
Olefin metatez tepkimeleri endüstride kullanılan önemli yöntemlerden birisidir [79]. Bunlardan birincisi, Philips triolefin prosesidir. Bu işlemde propenden etilen ve 2-büten oluşur. İlk ticari olefin metathesis süreci olan Philips triolefin prosesi, Phillips Petroleum Company tarafından gerçekleştirilmiştir. İşlem, yaklaşık 400°C'lik bir sıcaklıkta heterojen bir  $WO_3/SiO_2$  katalizörü ile gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 13.** Philips Triolefin Prosesi

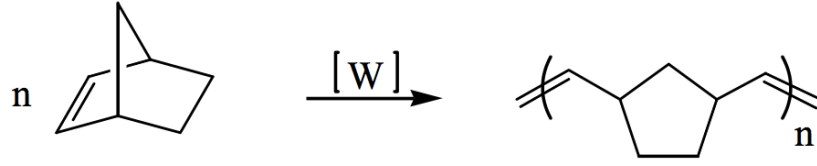
Teknik olarak en önemli uygulama, Shell Higher Olefin prosesidir (SHOP) (**Şekil 14.**). Bu prosesle  $C_{10}$ - $C_{18}$  olefinler elde edilmektedir. Genel olarak SHOP, etileni lineer olefinlere dönüştürür. Prosesin ilk aşamasında, etilen,  $C_4$ - $C_{40}$ 'tan çift karbon sayılı doğrusal alfa olefinlerin sabit bir dağılımı oluşturmak için 1,4-bütandiol çözücüsü içinde homojen bir nikel katalizörü ile oligomerize edilir. Bu olefinler polar çözücü ile karışmazlar ve kolayca katalizör çözeltisinden ayrılırlar.

Doğrusal olefinler daha sonra en yüksek değerli ürünleri ( $C_6$ - $C_{18}$ ) izole eden bir damıtma ünitesine girerler. Daha ağır ve daha hafif olefinler, terminal olefinleri iç pozisyonlara çeviren bir izomerizasyon ünitesinde birleştirilir ve böylece 6'dan az karbon içeren veya 18'den fazla karbon ihtiva eden doğrusal olefinlerden oluşan bir karışım sağlanır.



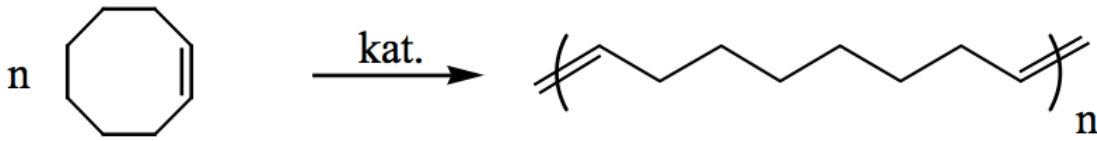
**Şekil 14.** Shell higher olefin prosesi (SHOP)

Diğer bir uygulama olefinlerin polimerizasyonudur. En önemli polimerizasyon prosesi Norsorex prosesidir [80], norbornen polimerizasyonuna dayanır ve yıllık olarak 45 bin ton polinorbornen bu yöntemle üretilmektedir. Polinorbornen, ilk ticari ROMP polimer olma ayrıcalığını taşımaktadır. Bu malzeme için monomer olan 2-norbornen, siklopentadien ve etilen arasındaki Diels-Alder reaksiyonunun ürünüdür. Polimerizasyon, bir  $RuCl_3/HCl/BuOH$  katalizör sistemi varlığında ilerleyerek son derece yüksek moleküler ağırlıklı ve yoğunlukla trans olefinleri olan bir materyal elde edilir (**Şekil 15.**). Yüksek molekül ağırlık ve doymamış mikro yapı, malzemeye hem elastomerik hem de termoplastik özellikler getirmektedir. Norsorex®, şok, titreşim ve ses kontrol uygulamalarında olağanüstü sönümlenme özelliklerine katkıda bulunan  $37^\circ C$ 'lik bir  $T_g$  değerine sahiptir [81].



**Şekil 15.** Norsorex prosesi

Ticari olarak başarılı olan doğrusal polialkenamerlerden biri de polioktanamerdir. Hüls 1980 yılından beri Vestenamer® ticari ismiyle bu ürünü pazarlamıştır. Vestenamer® prosesinde, siklookten, heksan çözeltisi içinde 100 °C'den daha düşük sıcaklıklarda bir  $WCl_6$  katalizörü varlığında polimerize edilir (**Şekil 16.**). Polimerin molekül ağırlığı çoğunlukla 50000-100000 g/mol arasında değişir ve doğrusal bir üründür. Vestenamer® 'deki olefinler ağırlıklı olarak trans geometridedir.



**Şekil 16.** Hüls-Vestenamer prosesi

Polidisiklopentadien veya poli (DCPD), halka açılımı metatez polimerizasyonu ile hazırlanan ticari polimerler listesine en yeni eklenendir. Siklopentadien, nafta parçalanması ve petrol artımının bir yan ürünüdür. Yaklaşık 150°C'ye kadar ısıtma, monomer haline dönüştürür [82]. 1980'lerde, polidisiklopentadien farklı reçine sistemleri Telene®, Metton®, Pentam® markalarıyla satılmıştır. Bu reçine sistemleri, kokatalizörler, promotörler ve/veya inhibitörler ile karıştırılan, molibden veya tungsten tuzlarından hazırlanan klasik katalizör sistemleriyle üretilmiştir.

1990'lı yıllardan başlayarak Grubbs ve Schrock tarafından geliştirilen yeni nesil iyi tanımlanmış olefin metatez katalizörleri, polidisiklopentadien malzemelerinde ticarileştirme için değerlendirmeye başlanmıştır. Cyonyx® ticari ismi ile yüksek performanslı, korozyona karşı dirençli, bir dizi üretim yapılmıştır. Geleneksel çelik veya kompozit boru ürünleriyle karşılaştırıldığında, Cyonyx® düşük ağırlık, mükemmel darbe direnci ve halojene üstün direnç (sıvı brom ve klor gazı) sunmuştur. Yine polidisiklopentadien ile üretilen Prometa® yeni nesil Grubbs rutenyum katalizör sistemlerinin teknolojisine dayanmaktadır [83].

ROMP teknolojisine dayanan polimerik malzemelerin yukarıda sözü edilen ticari başarılarından dolayı, olefin metatez, başarılı polimerizasyon işlemlerinin arasında önemli bir yere sahiptir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

WCl<sub>6</sub> (sigma-aldrich), 2,6 diklorofenol (sigma-aldrich) bileşikleri, W(O-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> kompleks katalizör sisteminin sentezinde kullanılmıştır. Bu<sub>4</sub>Sn (sigma-aldrich) kompleks katalizörün aktifleşmesinde ko-katalizör olarak kullanılmıştır.

CCl<sub>4</sub> (sigma-aldrich) ve Klorbenzen (sigma-aldrich) azot atmosferinde yapılan destilasyon sonucunda kullanılmıştır.

Monomer olarak kullanılan siklookten, siklohepten, norbornen ve disiklopentadien halkalı olefinlerinin tamamı sigma-aldrich firmasından satın alınmıştır, her biri azot atmosferinde yapılan destilasyon sonucunda inhibitörlerinden ve safsızlıklarından arındırılmıştır.

HPLC grade THF (sigma-aldrich), polimerlerin çözücüsü olarak kullanılmıştır. Tepkimeyi sonlandırmak için HPLC grade metanol (sigma-aldrich) kullanılmıştır.

#### 3.2. Analiz Cihazları

Polimerlerin karakterizasyonu <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), infrared spektroskopisi (FTIR) ile gerçekleştirildi.

##### 3.2.1. NMR analizleri

NMR spektrumları Bruker NMR spektrometresi ile CDCl<sub>3</sub> çözücüsü kullanılarak kaydedilmiştir.

Model : Magnet sistem 400 MHz/54mm

Magnet : BZH 496/400/70F

### 3.2.2. Termal analizler

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri DSC TA Instruments Q2000 cihazı ile yapılmıştır. Termal gravimetrik analiz (TGA) analizleri TGA TA Instruments Q500 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

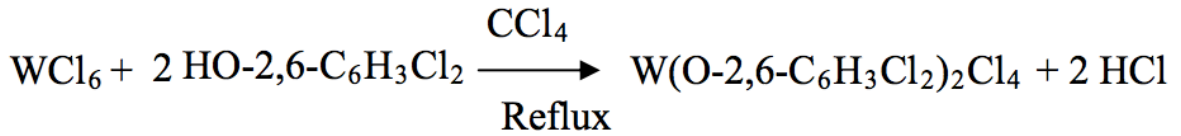
### 3.2.3. FTIR analizleri

FTIR analizleri Perkin Elmer marka infrared spektrometresinde, potasyum bromür pelletler hazırlanarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.4. GPC analizleri

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizleri, polistiren standartlarına karşı GPC AGILLENT 1200 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak THF kullanılmıştır.

## 3.3. Kullanılan Katalizörün Sentezi



$\text{W(O-2,6-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2\text{Cl}_4$  kompleks katalizör sisteminin sentezinde, 2,04 g  $\text{WCl}_6$  (5,12mmol) nın 40 mL  $\text{CCl}_4$  içerisindeki çözeltisine, 40 mL  $\text{CCl}_4$  de çözülmüş 1,66 g (10,2 mmol) 2,6-diklorofenol bileşiği eklenmiştir. Elde edilen çözelti geri soğutucu altında 5 saat reflaks işlemine tabi tutulmuştur. Tepkime süresinin sonunda azot atmosferi altında vakumda süzme yapılmıştır. Elde edilen katı azot ortamında kurutulmuştur (%80 verim).

### 3.4. –NH<sub>2</sub> Fonksiyonlu PS-DVB Sentezi

Destek materyali olarak kullanılan polistirendivinilbenzen (PS-DVB) mikroküreler literatüre uygun olarak sentezlenmiştir [84]. Polimerik mikroküreler, modifikasyon için ilk olarak nitrolama işlemine tabi tutulmuştur. Reaksiyon ortamına 4mL %90 lık HNO<sub>3</sub> üzerine, 1,0 g PS-DVB mikroküre parçalar halinde eklenmiştir. Ekzotermik bir reaksiyon olan nitrolama, 0°C deki buz içerisinde gerçekleştirilmiştir. Karışım bir saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda süzülen mikroküreler, reaksiyona girmeyen HNO<sub>3</sub> ü ortamdaki uzaklaştırmak için birkaç kez soğuk su ile yıkanmıştır. Son olarak aseton ile yıkanan mikroküreler 60°C de vakumda kurutulmuştur. Burada verim mikrokürelerin başlangıç ağırlıklarındaki artış ile belirlenmiştir.

–NO<sub>2</sub> gruplarının –NH<sub>2</sub> gruplarına dönüştürülmesi için indirgeme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem 1,0 g nitrolanmış mikrokürenin HCl / Sn varlığında 80°C deki reflaksı ile gerçekleştirilmiştir. –NO<sub>2</sub> gruplarının, –NH<sub>2</sub> gruplarına tamamen dönüşümünün kontrolü için belirli aralıklarla FTIR ölçümleri ile asimetric ve simetric –NO gerilimleri incelenmiştir.

İndirgeme işleminin sonucunda, 1520 cm<sup>-1</sup> ve 1342 cm<sup>-1</sup> deki titreşim bantları yerini, 1616 cm<sup>-1</sup> civarındaki –NH eğilme bantlarına bırakmıştır. 3200 cm<sup>-1</sup> ve 3500 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen –N-H gerilme titreşimine ait bantları bu durumu doğrulamaktadır. Toplamda 3,0 g kalay ve 5mL HCl kullanılmıştır. Son olarak, reaksiyona girmeden kalmış olabilecek kalayı yükseltgemek için 5mL HCl eklenmiştir. Mikroküreler süzülüp 1M HCl ile daha sonra 1M NaOH ile en son da su ile yıkanmıştır. –NH<sub>2</sub> fonksiyonu eklenmiş olan mikroküreler 60°C de vakumda kurutulmuştur.

### 3.5. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu Uygulamaları

#### 3.5.1. Serbest Katalizör ile Yapılan Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonları

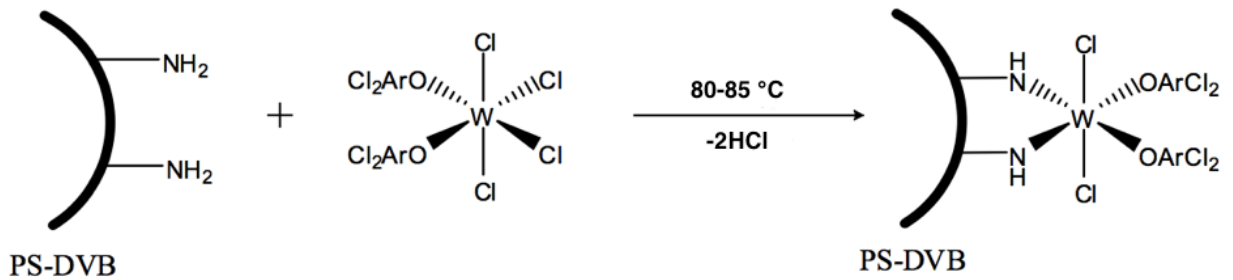
Serbest katalizör ve Polimer destekli katalizör ile gerçekleştirilen halka açılımı metatez polimerizasyonları eş zamanlı olarak gerçekleştirildi. Manyetik karıştırıcı altında, su ceketli iki farklı reaktörden su banyosu yardımı ile tepkime ortamının sıcaklığı 85 °C ye sabitlendi. Serbest katalizör ile yapılacak olan polimerizasyonun gerçekleştirileceği reaktöre uygun miktarda katalizör ( $5 \times 10^{-5}$  mol) eklendi. Reaktörden azot geçişi başlatılarak katalizör neminden uzaklaştırıldı (4-5 dk). Ardından 6 mL destile klorbenzen ilavesiyle katalizörün çözünmesi sağlandı. 10 dk sonra ortama ko-katalizör olan  $Bu_4Sn$  ilave edildi. Katalizörün, ko-katalizör yardımı ile 10 dk aktifleşmesi için beklendikten sonra ortama destile monomer ilavesi ( $1,5 \times 10^{-4}$  mol) yapıldı. 85 °C de, manyetik karıştırıcı altında ve azot atmosferinde 4 saat süresince gerçekleştirilen metatez polimerizasyonu sonucunda, ortama eklenen metanol ile tepkime sonlandırıldı ve çöken polimer ortamdan süzülerek ayrıldı.

Ham polimer THF ile 1 gün boyunca karıştırılmak suretiyle çözünen polimer örneği süzülerek safsızlıklarından ayrıldı. Metanol ile tekrar çöktürülerek beyaz renkli kristalin polimer örneği elde edildi. Bu işlemler, siklookten, siklohepten, norbornen ve disiklopentadien monomerleri için ayrı ayrı uygulanmış olup, polioktenamer, poliheptenamer, polinorbornen ve polidisiklopentadien polimerleri elde edilmiştir. Polimerik ürünler, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), infrared spektroskopisi (FTIR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) yöntemleriyle analiz edilmiştir.

### 3.5.2. PS-DVB mikrokürelere immobilize edilmiş Katalizör sistemi ile Yapılan Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonları

İmmobilize katalizör sistemi ile gerçekleştirilen metatez polimerizasyonu, serbest katalizör sistemi ile gerçekleştirilen metatez polimerizasyonu ile tepkime koşulları yönünden aynıdır. Başlangıçta reaktöre katalizör ( $5 \times 10^{-5}$  mol) ile birlikte uygun miktarda PS-DVB mikrokürelere eklenmiştir. PS-DVB mikrokürelere ile  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  katalizörün PS-DVB desteğe immobilizasyonu için çözücü ile birlikte manyetik karıştırıcı altında 30 dk. karıştırılmıştır. Deney prosedürü ve miktarları serbest katalizör ile yapılan metatez polimerizasyonu ile aynıdır. Polimerler, metanol ile çöktürüldükten sonra tekrar THF de çözülür bu kez yapılan süzme işlemiyle, PS-DVB mikrokürelere tutunmuş katalizör sistemi polimerden ayrılmış olur. Tekrar çöktürüldüğünde ise polimer örneğinde katalizör bulunmamaktadır. Deney prosedürü siklookten, siklohepten, norbornen ve disiklopentadien monomerleri için ayrı ayrı uygulanmış olup, PS-DVB üzerine immobilize edilmiş bu katalizör sistemi ile elde edilen polimerler ps-polioktenamer, ps-poliheptenamer, ps-polinorbornen ve ps-polidisiklopentadien olarak adlandırılmıştır. Polimerlerin analizi, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), infrared spektroskopisi (FTIR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

### 3.6. Katalizörün Aktifleşmesi ve Mikrokürelere Kovalent Bağ ile İmmobilizasyonu

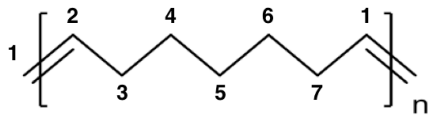


Araştırma grubumuz tarafından gerçekleştirilen önceki tez ve proje çalışmalarında,  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  katalizörünün PS-DVB mikrokürelerinin yüzeyinde bulunan amin fonksiyonel grupları üzerinden kovalent olarak bağlandığı XPS analizleri ile tespit edilmiştir [14]. Kompleksteki tungstene bağlı klor atomlarının amin grupları ile kimyasal etkileşimi ısısal olarak gerçekleşmektedir. Tepkime sonucu amin fonksiyonel gruplarından ayrılan hidrojenler ve tungsten ariloksit kompleksinden ayrılan klor atomları  $HCl_{(g)}$  şeklinde ortamdan uzaklaşmaktadır.

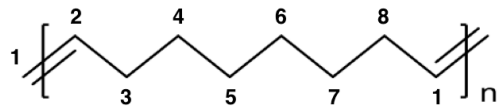
Literatürde benzer bir tepkime, silika desteği yüzeyine  $-OH$  grubu üzerinden yapılan immobilizasyon ile gerçekleştirilmiştir [85]. Yapılan benzer çalışmalardan biri de Li ve ekibinin 1996 yılında yapmış olduğu  $WCl_6/ Et_2AlCl$  katalizör sistemine polistiren desteğini immobilize edilmesidir. Elde edilen polimer destekli kompleks katalizör sisteminin, disiklopentadienin halka açılımı metatez polimerizasyonundaki etkinliği ve performansı araştırılmıştır [69].

### 3.7. $^{13}C$ NMR Spektrumu ile Mikroyapı Analizleri

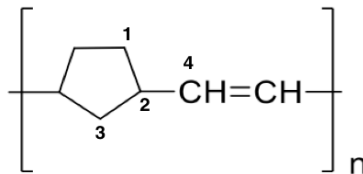
Olefin metatez katalizörü ile siklohepten, siklookten, norbornen monomerlerinin halka açılımı metatez polimerizasyonu, çift bağ içeren zincirlerle birlikte bir polimer oluşturmaktadır (a,b,c). Polimerlerdeki karbon atomları aşağıda belirtilen şekilde numaralandırılmıştır.



(a) Poliheptamer



(b) Polioktenamer



(c) Polinorbornen

Molibden ve tungsten metal karben kompleks katalizör sistemlerinin varlığında elde edilen polimerlerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopik verileri ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır [4, 41]. Norbornen polimerlerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda, halka karbonları, en yakın iki bağın konfigürasyonundan etkilenir [4].

Polinorbornenin geometrik yapısı, Ivin ve ekibinin mikroyapı analizi çalışmalarına göre  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının ayrıntılı incelenmesi gerçekleştirilmiştir.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunu olefinik ve alifatik bölgeler olmak üzere, 130-135 ppm kimyasal kayma değerlerindeki olefinik karbon piklerini ve 30-50 ppm arasındaki alifatik pikler ile değerlendirmişlerdir. [86-88].

Polinorbornendeki 1, 2 ve 3 numaralı karbon atomu için üç farklı pik grubu mevcuttur.  $\text{C}_1$  ve  $\text{C}_2$  için en yakın iki çift bağın cis-trans konformasyonuna bağlı olarak trans-cis (tc), trans-trans (tt), cis-cis (cc) ve cis-trans (ct) olmak üzere dört adet pik dizisi vardır.  $\text{C}_3$  atomu en yakın iki çift bağ arasında simetrik yerleşiminden dolayı üç pik verir (tc ve ct tek piktir).

Poliheptenamer, ps-poliheptenamer, polioktenamer, ps-polioktenamer, polinorbornen ve ps-polinorbornen polimerlerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının incelenmesi sonucu, cis-trans piklerinin kimyasal kayma değerleri ve pik alanları **Tablo 1., 2. ve 3.** te gösterilmiştir. Bir polimer zincirindeki cis ve trans çift bağların dağılımı (cis çift bağlarının fraksiyonu,  $\sigma_c$ ) hesaplanabilir. Bu hesaplamalarda geometrik yapıdaki cis fraksiyonunu temsil eden  $\sigma_c$  değeri spektrumdaki pik alanlarından hesaplanmıştır.

Ayrıca, polinorbornen ve ps-polinorbornen polimerleri için reaktivite oranları,  $r_t = (tt) / (tc)$  ve  $r_c = (cc) / (tc)$  cinsinden hesaplanmıştır; Burada (tt), (tt) pikinin altındaki toplam alandır ( $r_t$  ve  $r_c$ : Trans ve cis polimerik birimleri için reaktivite oranları).

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

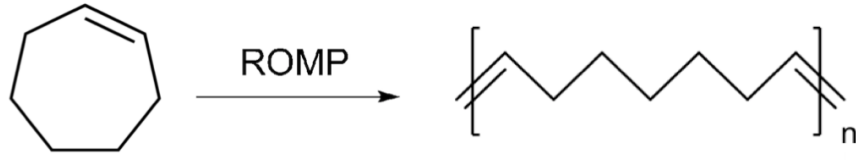
Bu çalışmada, monosiklik, bisiklik ve trisiklik olefinlerin halka açılımı metatez polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  serbest katalizörü ve PS-DVB mikroküreler ile desteklenmiş  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  katalizör sistemi kullanılmıştır. Monosiklik olefinlerden 7 karbonlu siklohepten ve 8 karbonlu siklookten, bisiklik olefinlerden norbornen, trisiklik olefinlerden ise disiklopentadien monomerleri kullanılmıştır. ROMP sonucunda elde edilen polimerlerin karakterizasyonları FTIR, mikroyapı analizleri ( $^1H-NMR$  ve  $^{13}C-NMR$ ), termal analizler (DSC ve TGA) ve molekül ağırlığı tayini (GPC) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 4.1. Monosiklik Olefinlerin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonları ve Karakterizasyonları

#### 4.1.1. Poliheptenamer ve Ps-Poliheptenamer

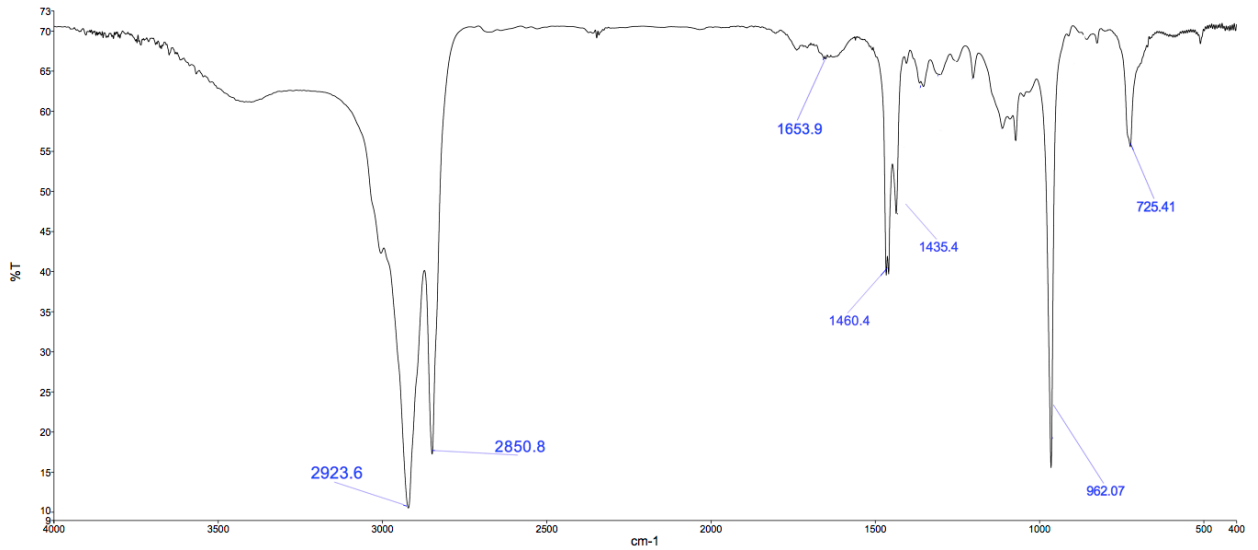
Literatürde Sikloheptenin halka açılımı metatez polimerizasyonu tungsten ve molibden esaslı katalizörler varlığında gerçekleştirilmiştir. Natta ve ekibi, ( $WCl_6$  veya  $MoCl_5$  ve  $Et_3Al$  veya  $Et_2AlCl$ 'den oluşan ikili katalitik sistemleri) %85'in üzerinde trans çift bağ stereokonfigurasyona sahip poliheptenamer elde etmişlerdir. [89]. %95 cis içeriğe sahip poliheptenamer Katz ve ekibi tarafından tungsten karben kompleksleri kullanılarak sentezlenmiştir [90].

Halka açılımı metatez polimerizasyon reaksiyonu, destekli ve desteksiz katalitik sistemler kullanılarak, 7 karbonlu siklohepten monomerine uygulanmıştır. Siklohepten monomerinin ROMP tepkimesi sonucu **Şekil 17.** de gösterilen reaksiyona göre poliheptenamer oluşturmaktadır.

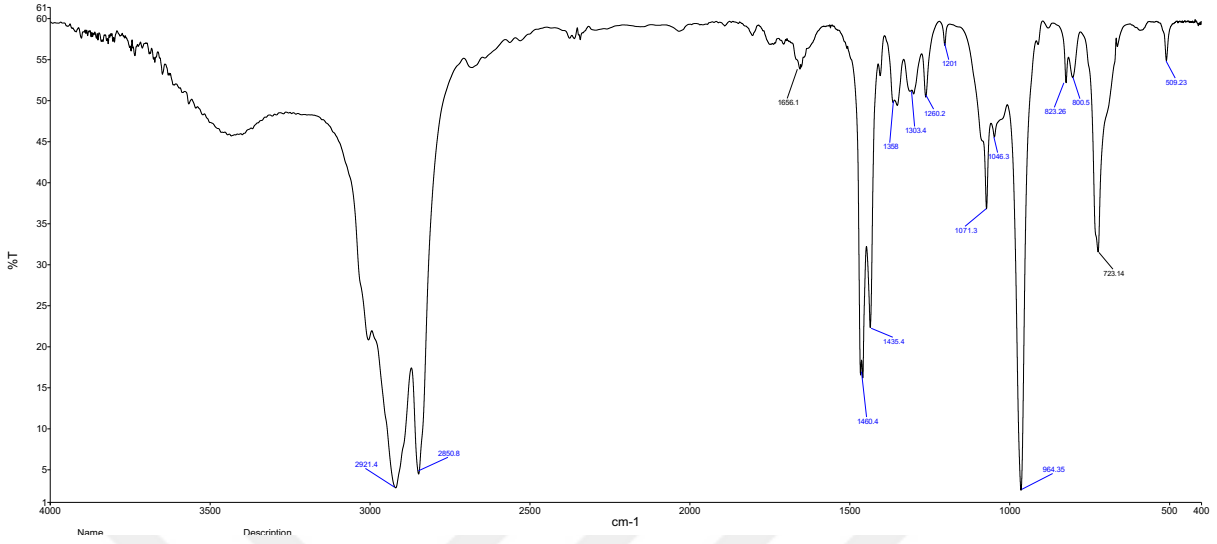


**Şekil 17.** Sikloheptenin halka açılımı metatez polimerizasyonu

Elde edilen polimerlerin FTIR spektroskopisinden doymamışlığının korunduğu görülmektedir, bu durum halka açılımının metatez mekanizması ile gerçekleştirildiğinin bir göstergesidir. **Şekil 18.** ve **19.** da poliheptenamer ve ps-poliheptenamer polimerlerinin IR spektrumları sunulmuştur. Polimerlerin FTIR spektrumlarındaki trans piklerin şiddetinden, yapıların yüksek miktarda trans çift bağlara sahip olduğu görülmektedir. Poliheptenamer için cis C=CH düzlem dışı bükülme piki  $725\text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken, çok daha şiddetli gözlenen trans C=CH düzlem dışı bükülme piki  $962\text{ cm}^{-1}$  de pik vermiştir.  $1653\text{ cm}^{-1}$  'deki gerilme bandı C=C bağına aittir. Ps-poliheptenamerin FTIR spektrumu incelendiğinde cis C=CH düzlem dışı bükülme piki  $723\text{ cm}^{-1}$  de, trans C=CH düzlem dışı bükülmesi  $964\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. C=C gerilme bandı  $1656\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.



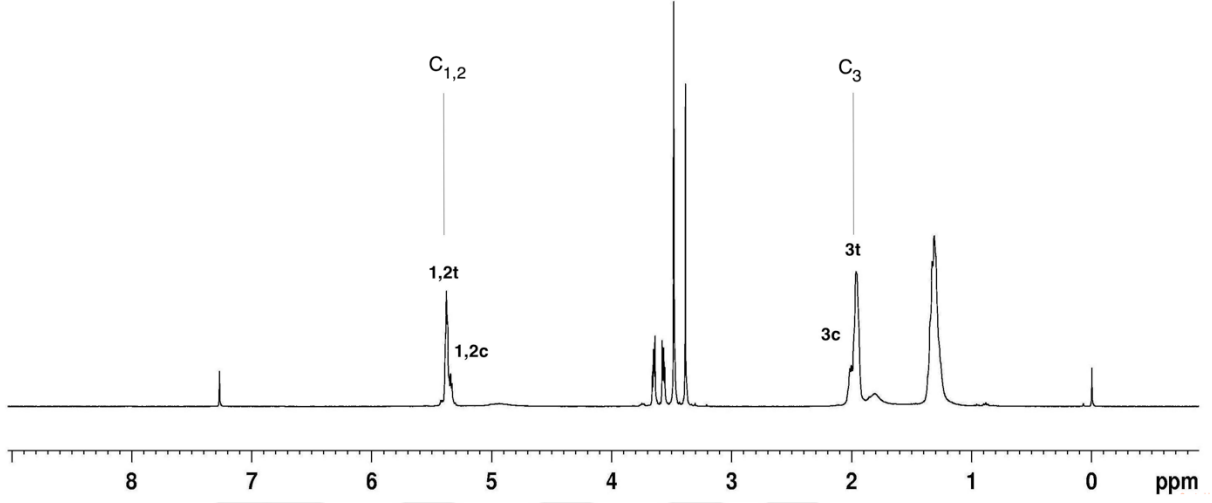
**Şekil 18.** Poliheptenamerin FTIR spektrumu



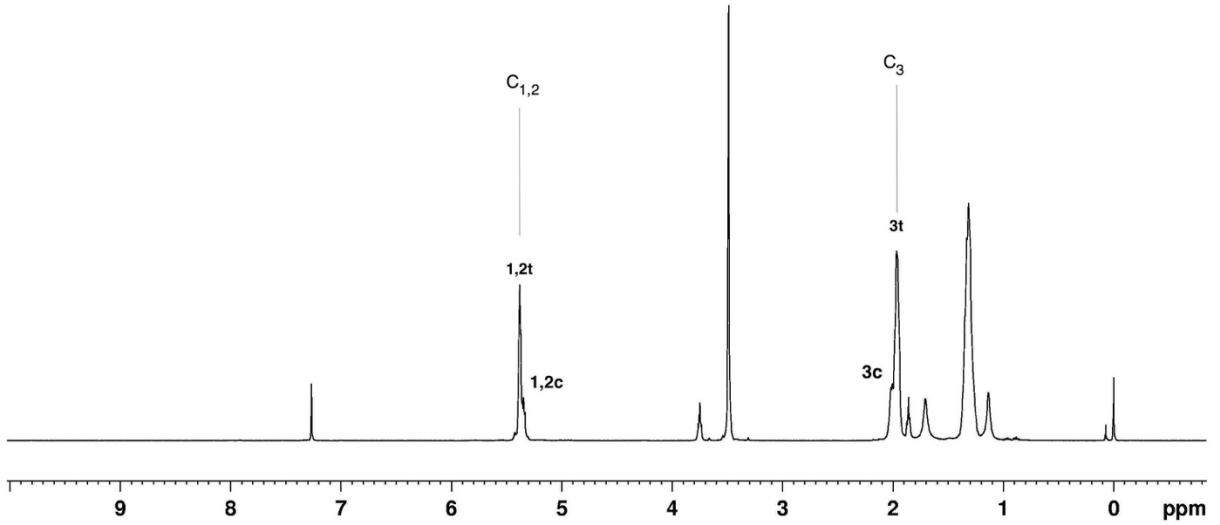
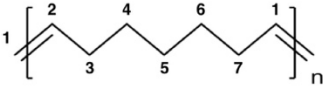
**Şekil 19.** Ps-poliheptenamerin FTIR spektrumu

#### 4.1.1.1. Poliheptenamer ve Ps-Poliheptenamerin Mikroyapı Analizleri

Serbest katalizör sistemiyle elde edilen poliheptenamer ve PS-DVB ile desteklenmiş katalizör sistemiyle elde edilen ps-poliheptenamerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları **şekil 20. ve 21.** de sunulmuştur. Poliheptenamerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, olefinik bölgede sırasıyla cis ve trans piklerine karşılık gelen 5.38 ppm ve 5.34 ppm de, alifatik bölgede 2.01 ppm ve 1.32 ppm de sinyaller gözlenmektedir. Ps-poliheptenamerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda da sırasıyla cis ve trans piklerine karşılık gelen 5.37 ppm ve 5.34 ppm de olefinik proton sinyalleri, 2.00 ppm ve 1.33 ppm arasında alifatik proton sinyalleri gözlenmiştir. Her iki polimer için de  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları göz önüne alındığında, yapıda trans çift bağların ağırlıkta olduğu, pik alanlarından ve şiddetlerinden anlaşılmaktadır.

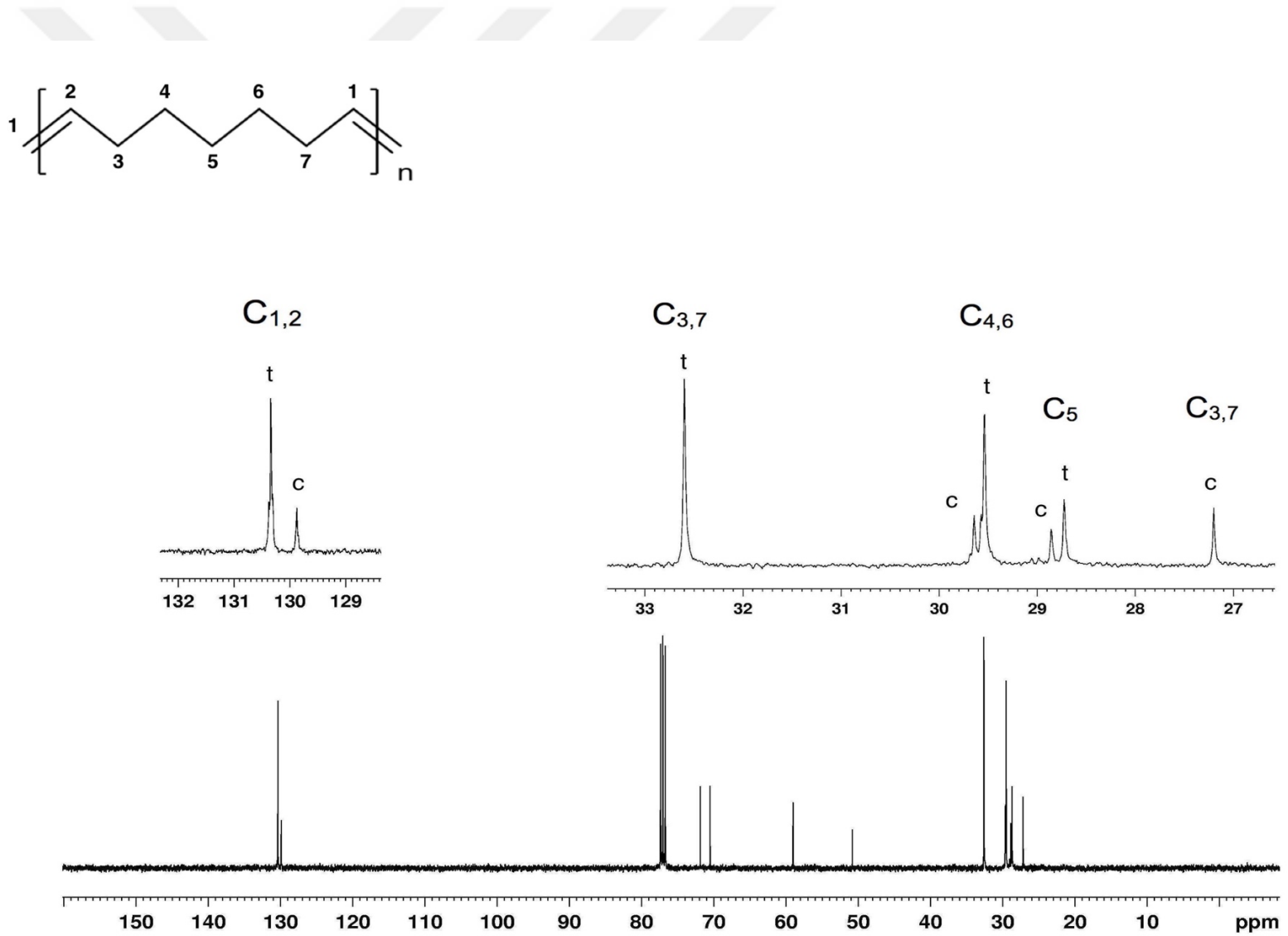


**Şekil 20.** Poliheptenamerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (Serbest katalizör)

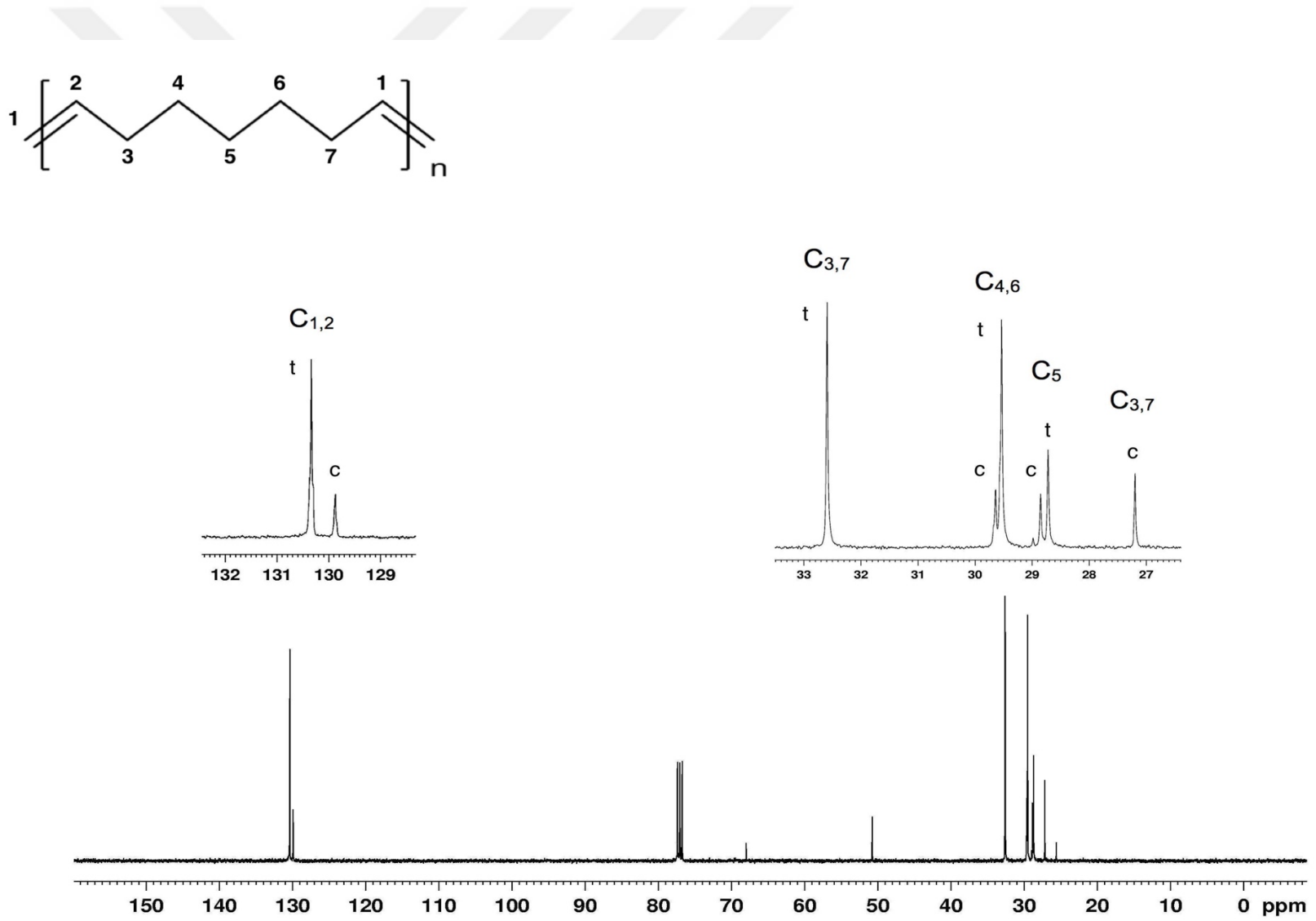


**Şekil 21.** Ps-poliheptenamerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (Desteklenmiş katalizör)

Poliheptenamer ve ps-poliheptenamer polimerlerinin, geometrik izomerleri, cis ve trans çift bağların oranı, **Şekil 22.** ve **Şekil 23.** teki <sup>13</sup>C NMR spektrumları temel alınarak detaylı olarak analiz edilmiştir.



Şekil 22. Poliheptamerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve olefinik ve alifatik bölgelerin genişletilmiş spektrumları



Şekil 23. Ps-poliheptamerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve olefinik ve alifatik bölgelerin genişletilmiş spektrumları

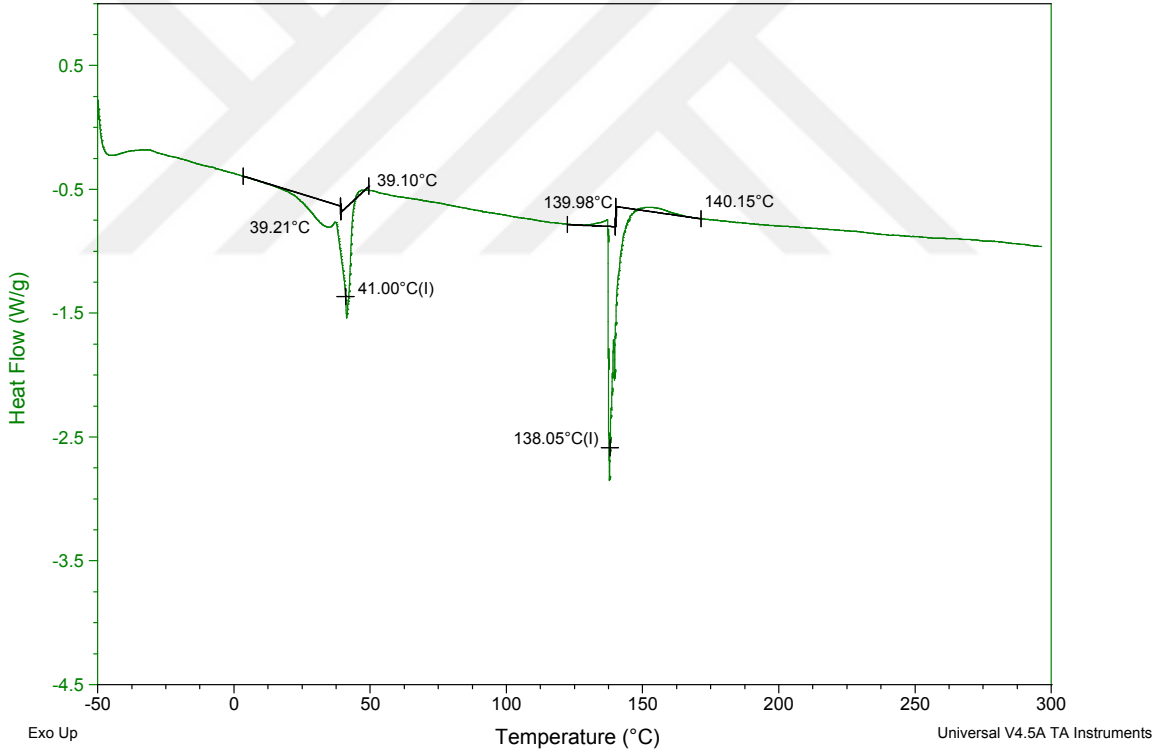
**Tablo 1.** Poliheptenamer ve Ps-poliheptenamerin  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri ve pik alanları

Karbon	Kimyasal Kayma (ppm)		Pik Alanı	
	Poliheptenamer	Ps-poliheptenamer	Poliheptenamer	Ps-poliheptenamer
C <sub>1,2</sub>	129,88 (c)	129,87 (c)	1,21	4,55
C <sub>1,2</sub>	130,34 (t)	130,34 (t)	4,81	17,93
C <sub>3,7</sub>	32,60 (t)	32,59 (t)	5,36	20,37
C <sub>3,7</sub>	27,20 (c)	27,19 (c)	1,33	4,94
C <sub>4,6</sub>	29,05 (t)	29,53 (t)	1,07	21,15
C <sub>4,6</sub>	29,57 (c)	29,63 (c)	6,76	4,90
C <sub>5</sub>	28,85 (t)	28,85 (t)	2,12	4,17
C <sub>5</sub>	28,98 (c)	28,98 (c)	1,07	0,75
$\sigma_c$ fraksiyonu (C <sub>1,2</sub> )		$\frac{c}{c+t}$	<b>0,20</b>	<b>0,20</b>
$\sigma_c$ fraksiyonu (C <sub>3,7</sub> )		$\frac{c}{c+t}$	<b>0,20</b>	<b>0,20</b>

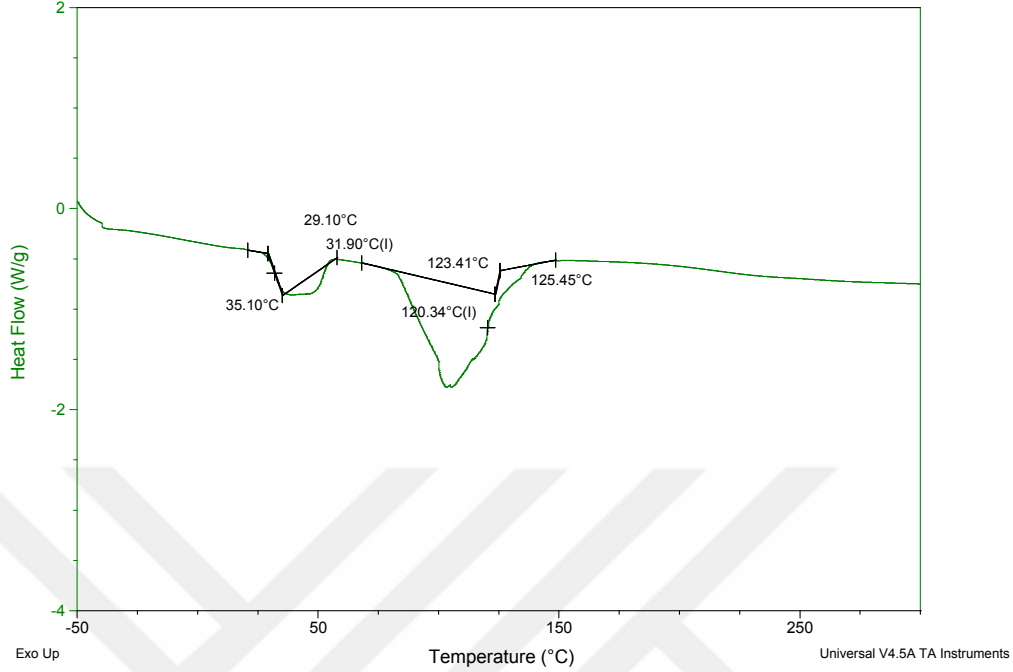
Poliheptenamer ve Ps-poliheptenamer polimerlerinin cis veya trans konfigürasyona duyarlı karbonlarından elde edilen kimyasal kayma değerleri, her karbon için toplam pik alanları ve cis yapılarının  $\sigma_c$  fraksiyonu **tablo 1. de** sunulmuştur. Serbest katalizör sistemi ile sentezlenen poliheptenamer polimerinin cis çift bağlarının fraksiyonu  $\sigma_c = 0,20$  olarak hesaplanmıştır. Destekli katalizör sistemi ile elde edilen ps-poliheptenamer polimerinin cis fraksiyonu da  $\sigma_c = 0,20$  olarak bulunmuştur. Bu durumda her iki polimer de %20 oranında cis konfigürasyona sahip çift bağlardan oluşmaktadır. Her iki katalizör sistemiyle elde edilen polimerlerin geometrik izomerliği ağırlıklı olarak trans olmaktadır. Bu sonuçlar katalizörün polistiren desteğe tutturulmasıyla herhangi bir değişikliğe uğramadan aynı stereoselektif özellik gösterdiğini söyleyebiliriz.

#### 4.1.1.2. Poliheptenamer ve Ps-Poliheptenamerin Termal Davranışları

DSC, her iki polimer için camı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklıklarını belirlemek için kullanılmıştır. Serbest katalizör ile sentezlenen poliheptenamer ve destekli katalizör ile elde edilen ps-poliheptenamer polimerlerinin DSC eğrileri **Şekil 24.** ve **Şekil 25.** de gösterilmiştir. İki polimer için de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında cam geçiş sıcaklığı gözlemlenmemiştir. Poliheptenamer için,  $41\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $138\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki iki erime noktası piki, polimerde iki farklı kristalliğe karşılık gelebilir. Ps-poliheptenamer için bu noktalar  $35$  ve  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenmiştir.



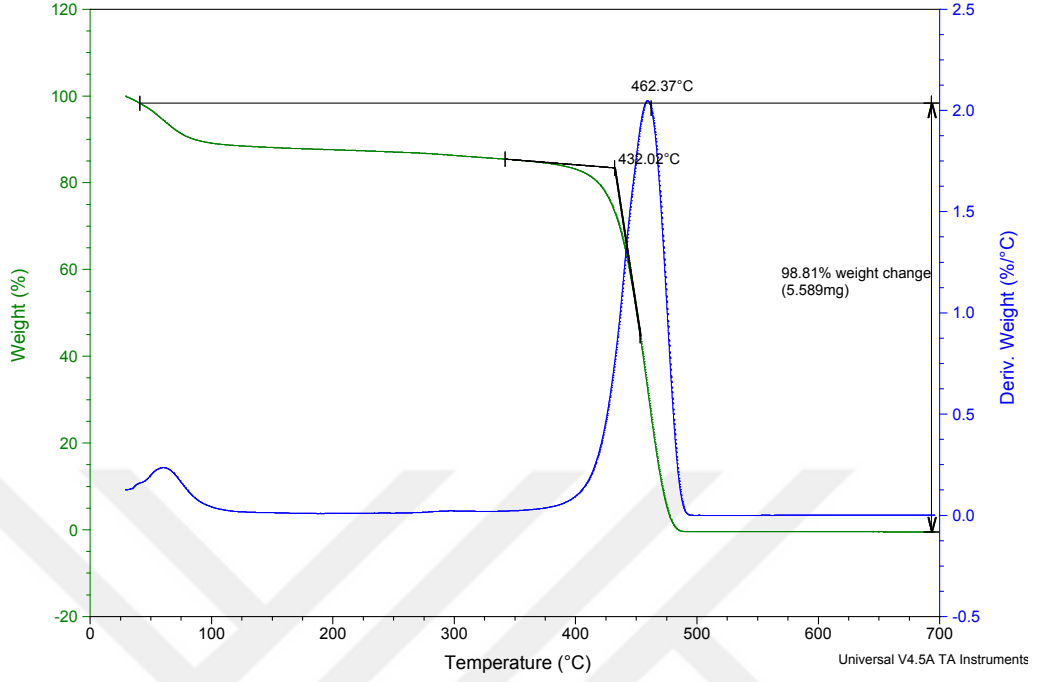
**Şekil 24.** Poliheptenamerin DSC eğrisi



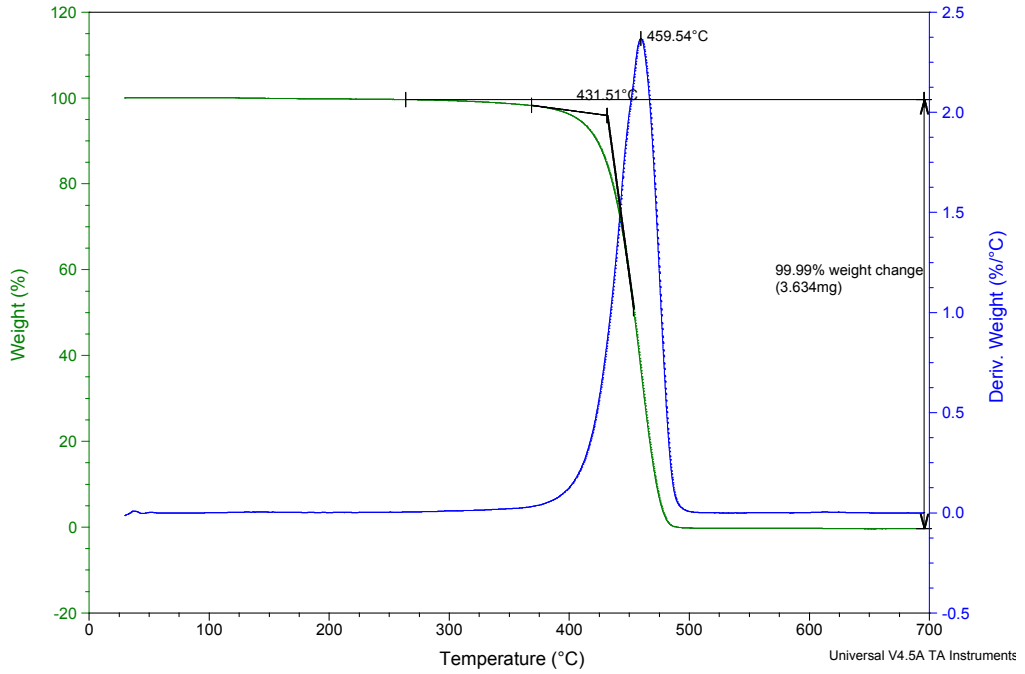
**Şekil 25.** Ps-poliheptenamerin DSC eğrisi

Termal gravimetrik analiz (TGA) termal stabiliteyi ve termal degradasyon derecesini ölçmek için kullanıldı. **Şekil 26.** ve **27**, sırasıyla poliheptenamer ve ps-poliheptenamer polimerleri için elde edilen TGA termogramlarını göstermektedir.

Poliheptenamer için termogramın baş kısmındaki küçük boyun çözücüden kaynaklanmaktadır. 432 °C' ye kadar ağırlık kaybı olmamaktadır. Bozunma 432 °C' de başlamış olup 480 °C civarında bitmektedir. 98.91 % ağırlık kaybı meydana gelmiş olup, 1.19 % karbonizasyon mevcuttur. Karbonizasyon oranında inorganik katkıların etkisi önemli ölçüde fazladır. PS-DVB destekli katalizör sistemiyle elde edilen ps-poliheptenamer polimeri için bozunma 431 °C civarında başlamıştır ve bu değer poliheptenamer polimerinden elde edilen bozunma başlangıç sıcaklığı ile neredeyse aynıdır. Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık yaklaşık 480 °C civarındadır. 99.99 % ağırlık kaybı meydana gelmiştir. İnorganik katkılardan kaynaklanan karbonizasyon değerinin 0.01 % olması, polistiren desteğinin katalizörün üründen iyi ayrılmasını sağladığını göstermektedir. Termal degradasyon, ısıl bozunma ve ağırlık kaybının maksimumuna ulaştığı sıcaklık değeri poliheptenamer ve ps-poliheptenamer için sırasıyla, 462 °C ve 459 °C dir.



Şekil 26. Poliheptamerin TGA eğrisi



Şekil 27. Ps-poliheptamerin TGA eğrisi

#### 4.1.1.3. Poliheptenamer ve Ps-Poliheptenamerin GPC analizleri

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $\overline{M}_w$ ), sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $\overline{M}_n$ ), z-ortalama molekül ağırlığı  $\overline{M}_z$  polidispersite indeksi jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Standart olarak polistiren kullanılmıştır. GPC analizinde polimer için çözücü olarak tetrahidrofur (THF) kullanılmıştır.

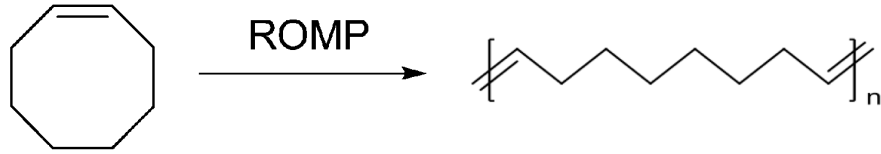
Serbest katalizör sistemi ile sentezlenen poliheptenamer örneğinin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $\overline{M}_n$ ) ve polidispersite indeksi sırasıyla 15000 Da ve 1.23 olarak gözlenmiştir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı  $\overline{M}_w$  18000 Da olarak gözlenmiştir.

Polimer destekli katalizör sistemi ile sentezlenen ps-poliheptenamer örneğinin molekül ağırlığı ( $\overline{M}_n$ ) ve polidispersite indeksi sırasıyla 19000 Da ve 1.48 olarak gözlenmiştir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı olan  $\overline{M}_w$  28000 Da olarak gözlenmiştir.

#### 4.1.2. Polioktenamer ve Ps-Polioktenamer

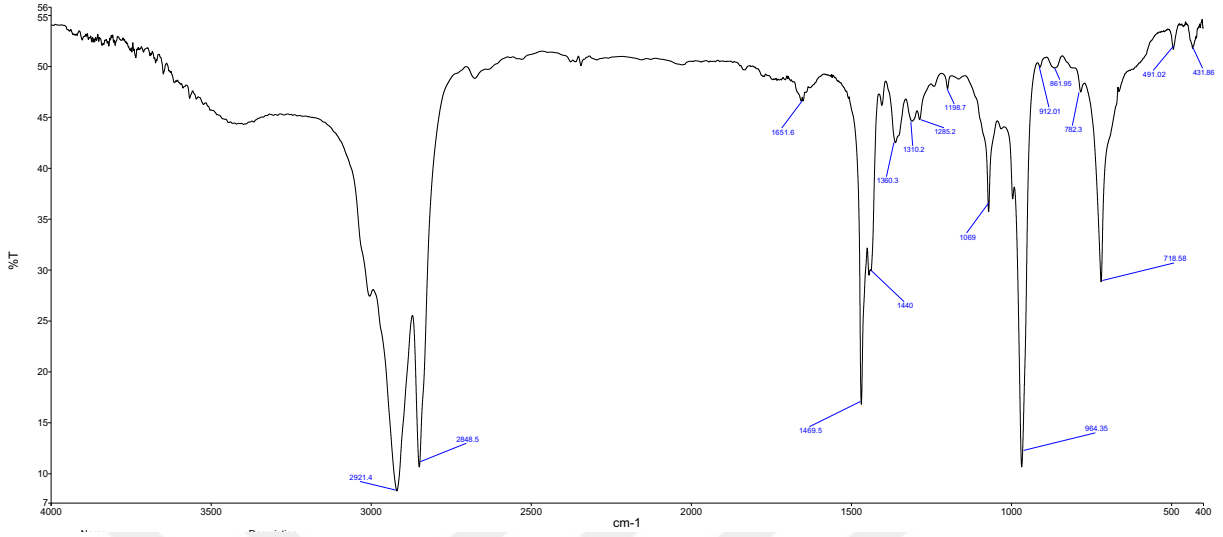
Siklooktenin halka açılımı metatez polimerizasyonu ilk kez Eleuterio tarafından krom, molibden, tungsten veya uranyum oksitlere dayanan heterojen katalizörler varlığında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, reaksiyon teorik ve pratik amaçlar için çeşitli katalitik sistemler varlığında birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Araştırma grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada  $WCl_6-e^- - Al-CH_2Cl_2$  katalizör sisteminin siklooktenin halka açılımı metatez polimerizasyonuna uygulanması sunulmuştur. Çalışmada, elektrokimyasal olarak indirgenmiş katalizörün ROMP a yönelik aktif bir sistem olduğu görülmüş, siklookten için monomer / katalizör oranına ve reaksiyon süresine bağlı olarak yaklaşık % 90'lık bir verim elde edilmiştir [57].

Halka açılımı metatez polimerizasyon reaksiyonu, destekli ve desteksiz katalitik sistemler kullanılarak, 8 karbonlu monosiklik olefin olan siklookten monomerine uygulanmıştır. Siklookten monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonu sonucunda polioktenamer elde edilir (**Şekil 28.**).

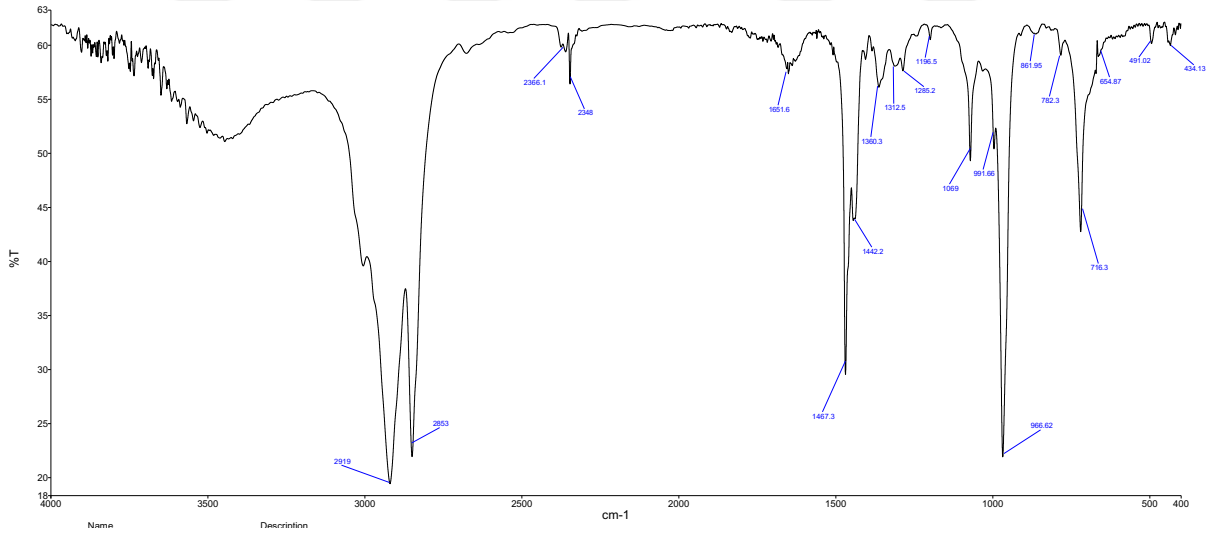


**Şekil 28.** Siklooktenin halka açılımı metatez polimerizasyonu

Sentezlenen polimerlerin halka açılımı metatez polimerizasyonu ürünü olduğunu gösteren bulgular, polioktenamer ve ps-polioktenamer polimerlerinin FTIR spektroskopisinde gözlenmiş ve sırasıyla **Şekil 29. ve 30.** da sunulmuştur. İki polimerin de yapısındaki çift bağların trans yoğunlukta olduğu gözlenmiştir. Polioktenamer için cis C=CH düzlem dışı bükülme piki  $718\text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken, trans C=CH düzlem dışı bükülme piki  $964\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir.  $1651\text{ cm}^{-1}$  'deki gerilme bandı C=C bağına aittir. Ps-polioktenamerin FTIR spektrumu incelendiğinde cis C=CH düzlem dışı bükülme piki  $716\text{ cm}^{-1}$  de, trans C=CH düzlem dışı bükülmesi  $966\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. C=C gerilme bandı  $1651\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.



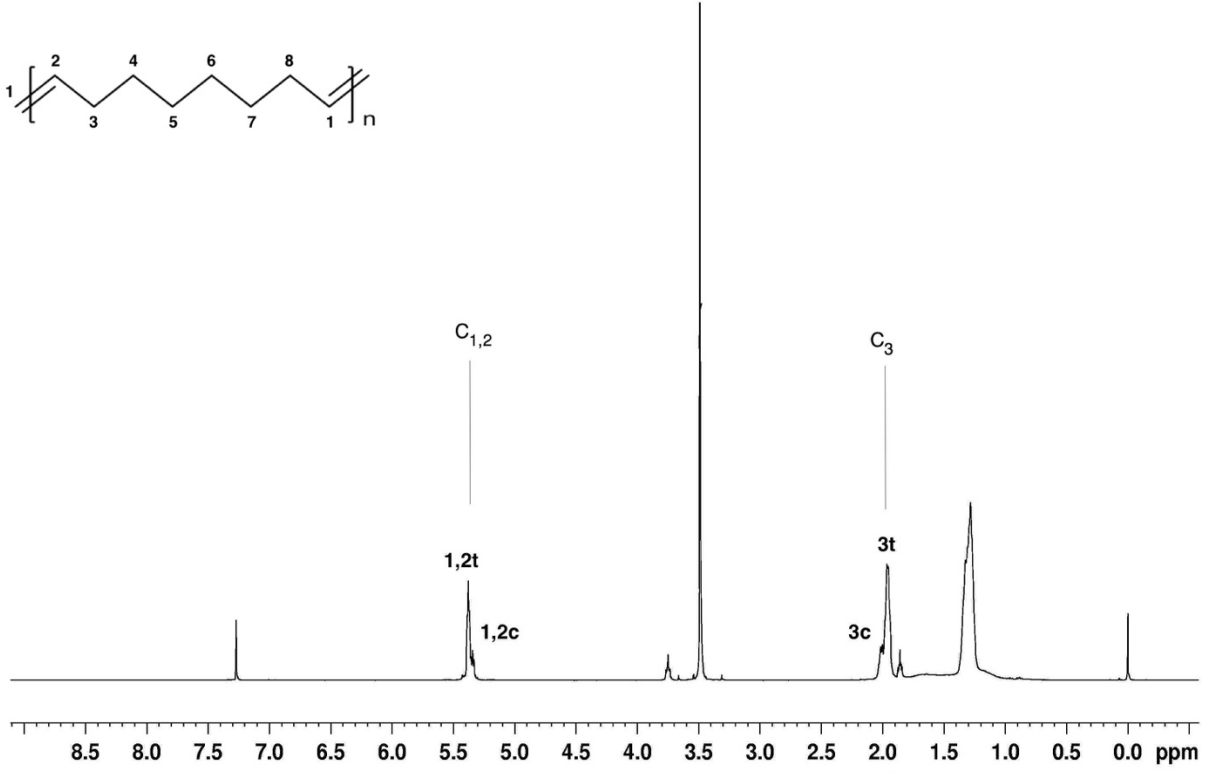
Şekil 29. Polioktenamerin FTIR spektrumu



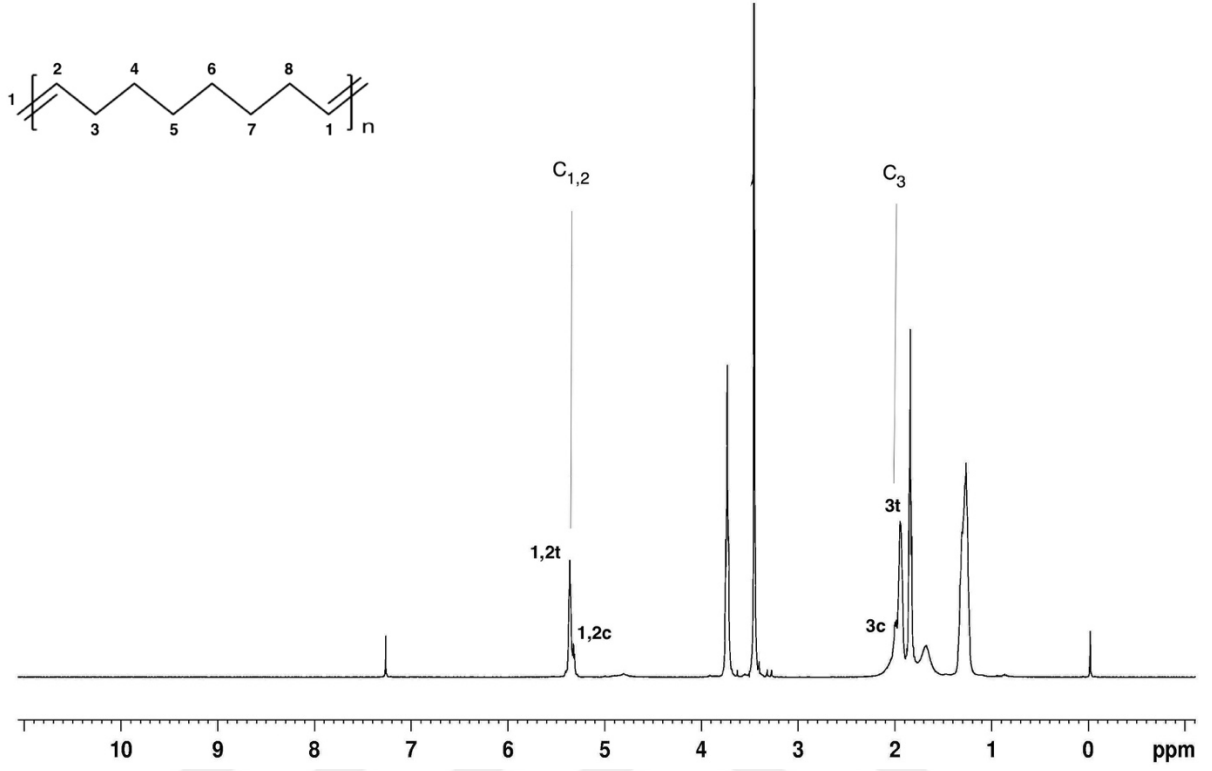
Şekil 30. Ps-polioktenamerin FTIR spektrumu

#### 4.1.2.1. Polioktenamer ve Ps-Polioktenamerin Mikroyapı Analizleri

Polioktenamer ve ps-polioktenamerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları sırasıyla, **Şekil 31. ve 32.** de gösterilmiştir. Polioktenamerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda sırasıyla cis ve trans piklerine karşılık gelen 5.39 ppm ve 5.36 ppm de olefinik proton sinyalleri, 2.00 ppm ve 1.28 ppm arasında olefinik olmayan proton sinyalleri gözlenmiştir. Ps-polioktenamerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda sırasıyla cis ve trans piklerine karşılık gelen 5.36 ppm ve 5.32 ppm de olefinik proton sinyalleri, 2.00 ppm ve 1.26 ppm arasında olefinik olmayan proton sinyalleri gözlenmiştir. Her iki polimer için de  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları göz önüne alındığında, yapıda trans çift bağların yoğunlukta olduğu, pik alanları ve şiddetlerinden gözlenmiştir.

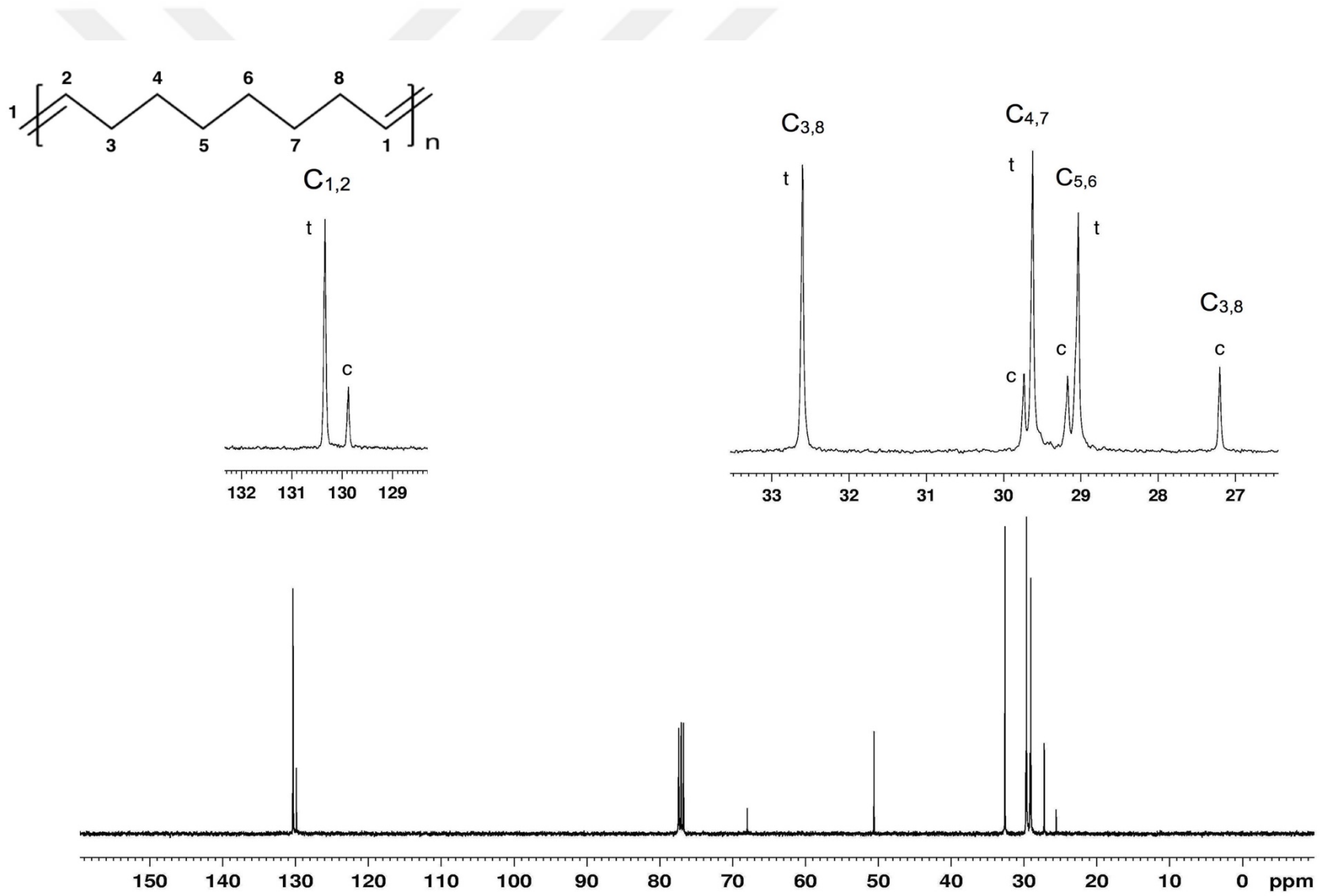


**Şekil 31.** Polioktenamerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Serbest katalizör)

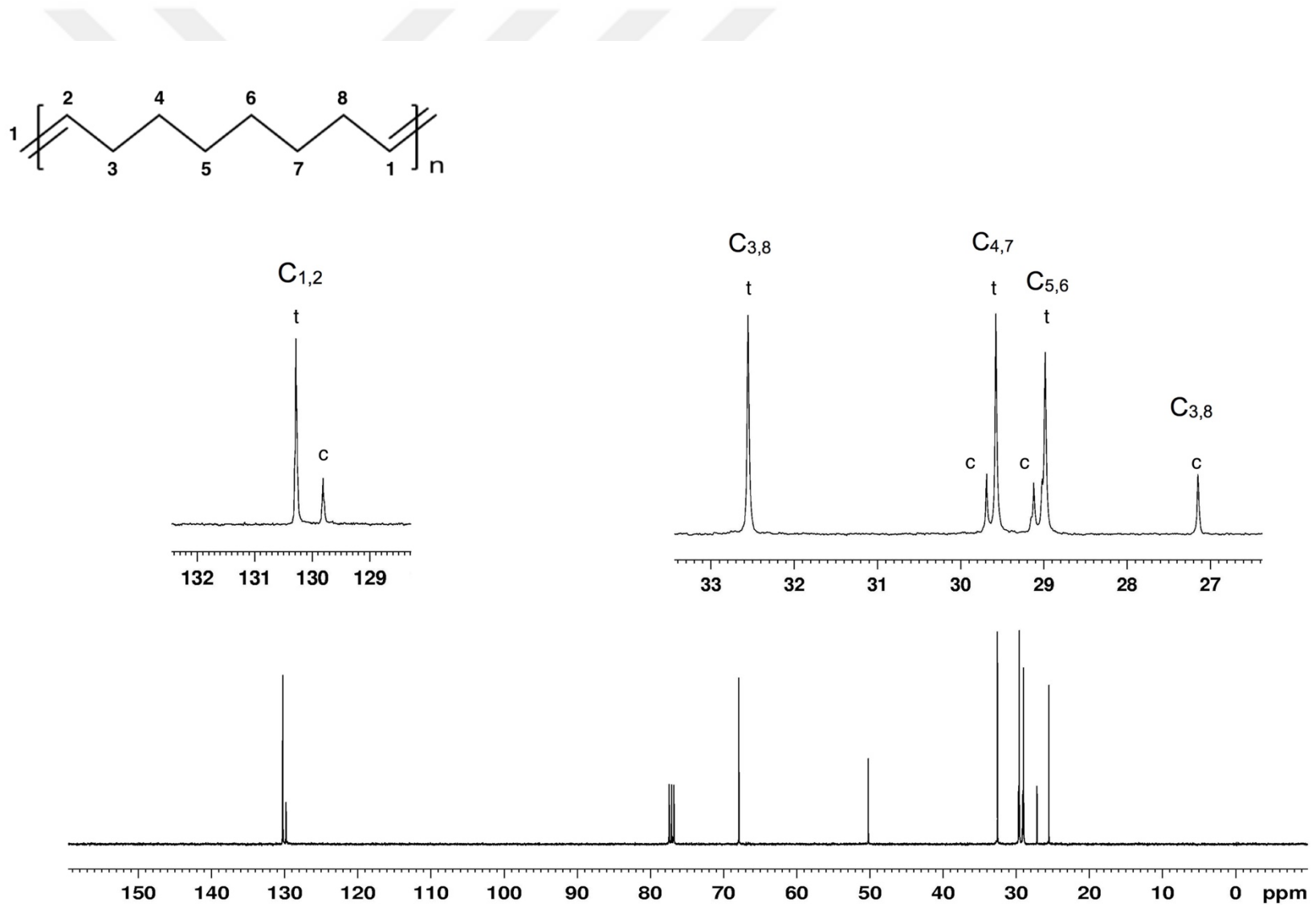


**Şekil 32.** Ps-polioktenamerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (Desteklenmiş katalizör)

Polioktenamer ve ps-polioktenamer polimerlerinin, geometrik izomerleri, cis ve trans çift bağların oranı, **Şekil 33.** ve **Şekil 34.** teki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları temel alınarak detaylı olarak analiz edilmiştir.



Şekil 33. Polioktenamerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve olefinik ve alifatik bölgelerin genişletilmiş spektrumları



**Şekil 34.** Ps-polioktenamerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve olefinik ve alifatik bölgelerin genişletilmiş spektrumları

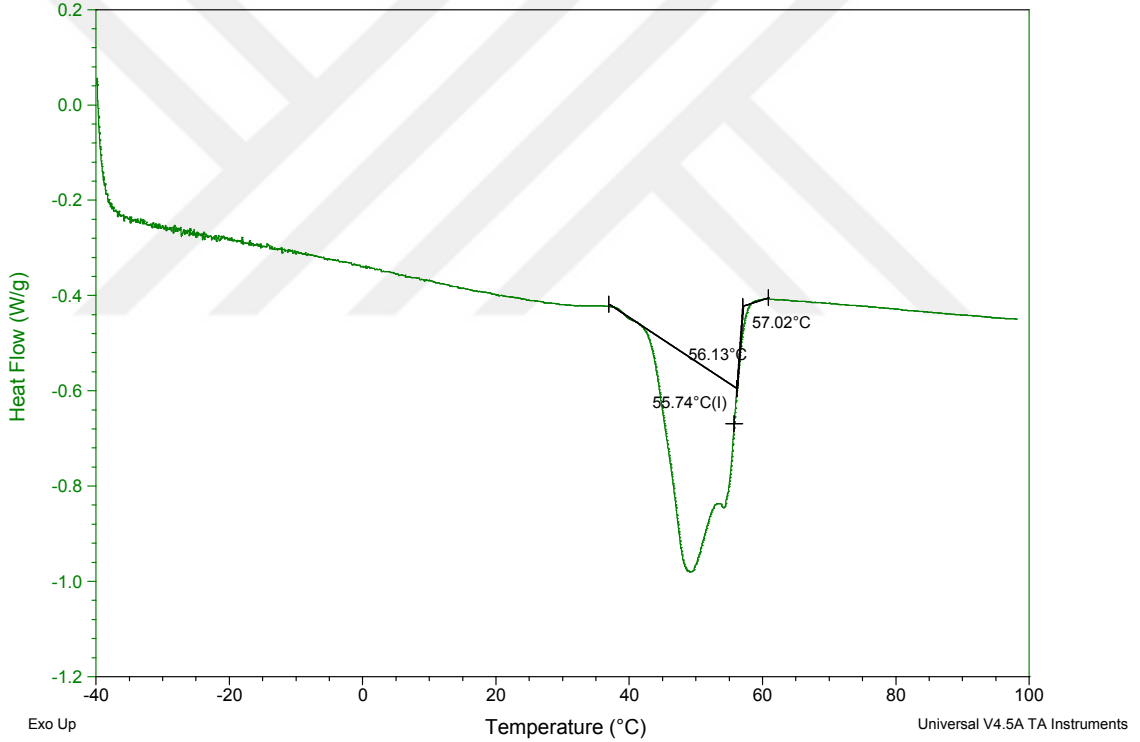
**Tablo 2.** Polioktenamer ve Ps-polioktenamerin  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri ve pik alanları

Karbon	Kimyasal Kayma (ppm)		Pik Alanı	
	Polioktenamer	Ps-polioktenamer	Polioktenamer	Ps-polioktenamer
C <sub>1,2</sub>	129,88 (c)	129,81 (c)	4,67	0,47
C <sub>1,2</sub>	130,34 (t)	130,28 (t)	16,12	1,52
C <sub>3,8</sub>	32,60 (t)	32,55 (t)	18,01	1,75
C <sub>3,8</sub>	27,20 (c)	27,14 (c)	4,37	0,39
C <sub>4,7</sub>	29,62 (t)	29,57 (t)	19,30	1,74
C <sub>4,7</sub>	29,73 (c)	29,68 (c)	4,70	0,45
C <sub>5,6</sub>	29,03 (t)	28,98 (t)	17,15	1,72
C <sub>5,6</sub>	29,17 (c)	29,12 (c)	5,18	0,47
$\sigma_c$ fraksiyonu (C <sub>1,2</sub> )		$\frac{c}{c+t}$	<b>0,20</b>	<b>0,18</b>
$\sigma_c$ fraksiyonu (C <sub>3,8</sub> )		$\frac{c}{c+t}$	<b>0,22</b>	<b>0,24</b>

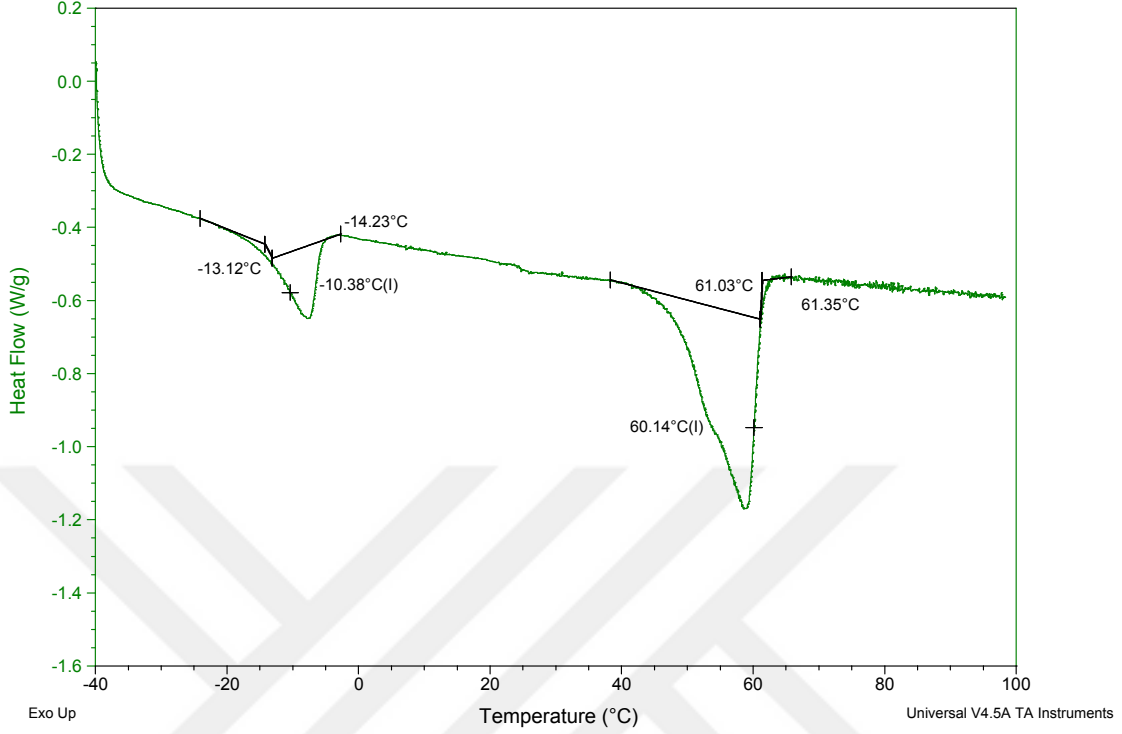
Polioktenamer ve Ps-polioktenamer polimerlerinin cis veya trans konfigürasyona duyarlı karbonlarından elde edilen kimyasal kayma değerleri, her karbon için toplam pik alanları ve cis yapılarının  $\sigma_c$  fraksiyonu **Tablo 2.** de sunulmuştur. Serbest katalizör sistemi ile sentezlenen polioktenamer polimerinin cis çift bağlarının fraksiyonu  $\sigma_c = 0.20-0.22$  değerleri aralığında hesaplanmıştır. Destekli katalizör sistemi ile elde edilen ps-polioktenamer polimerinin cis fraksiyonunun  $\sigma_c = 0.18-0.24$  değerleri arasında olduğu görülmüştür.

#### 4.1.2.2. Polioktenamer ve Ps-Polioktenamerin Termal Davranışları

Serbest katalizör ile sentezlenen polioktenamer ve destekli katalizör ile elde edilen ps-polioktenamer polimerlerinin DSC eğriler **Şekil 35.** ve **Şekil 36.** de sunulmuştur. İki polimer için de -40 ° C ve +100 ° C aralığında cam geçiş sıcaklığı gözlemlenmemiştir. Polioktenamer için 56 °C'de erime noktası piki gözlenmiştir. Ps-polioktenamer polimeri için farklı kristalin bölgelere karşılık gelebilecek olan iki farklı erime noktası piki -10 ve 60 ° C'de gözlenmiştir.



**Şekil 35.** Polioktenamerin DSC eğrisi

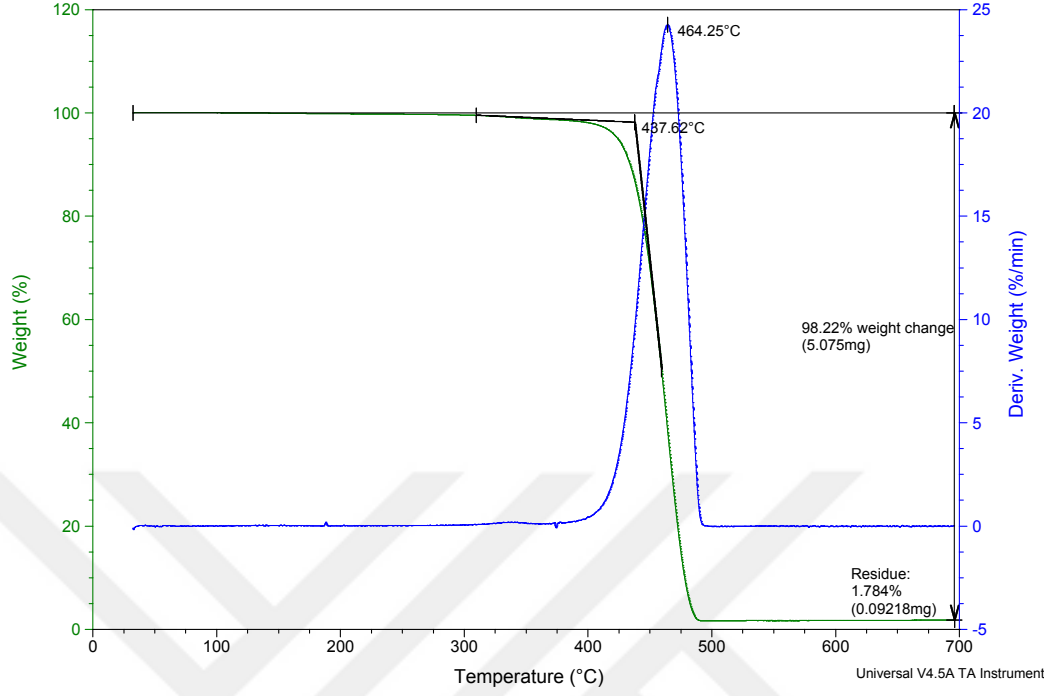


**Şekil 36.** Ps-polioktenamerin DSC eğrisi

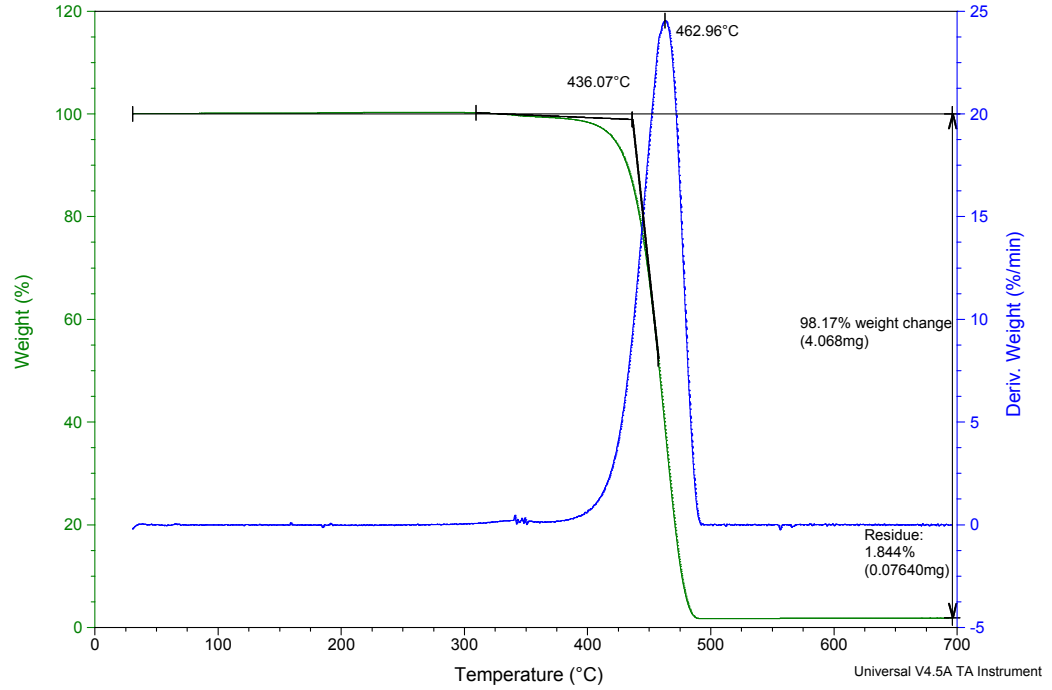
**Şekil 37.** ve **38.** sırasıyla polioktenamer ve ps-polioktenamer polimerleri için elde edilen TGA termogramlarını göstermektedir. Polioktenamerin termogramını inceleyecek olursak, ağırlık kaybı 437 °C de başlamış ve yaklaşık 490 °C civarında sona ermiştir. 98.22% ağırlık kaybı meydana gelmiş olup, 1.78 % karbonizasyon mevcuttur. Karbonizasyon oranında inorganik katkıların etkisi önemli ölçüde fazladır.

PS-DVB destekli katalizör sistemiyle elde edilen ps-polioktenamer polimeri için bozunma 436 °C civarında başlamıştır ve bu değer polioktenamer polimerinin bozunma başlangıç sıcaklığı ile neredeyse aynıdır. Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık yaklaşık 490 °C civarındadır. 98.17 % ağırlık kaybı meydana gelmiştir.

Termal degradasyon, ısıl bozunma ve ağırlık kaybının maksimuma ulaştığı sıcaklık değeri bu iki polimer örneği için sırasıyla, 464 °C ve 462 °C dir.



Şekil 37. Polioktenamerin TGA eğrisi



Şekil 38. Ps-polioktenamerin TGA eğrisi

#### 4.1.2.3. Polioktenamer ve Ps-Polioktenamerin GPC analizleri

GPC analizinde standart olarak polistiren kullanılmıştır. Polimerin çözücüsü olarak tetrahidrofur (THF) kullanılmıştır.

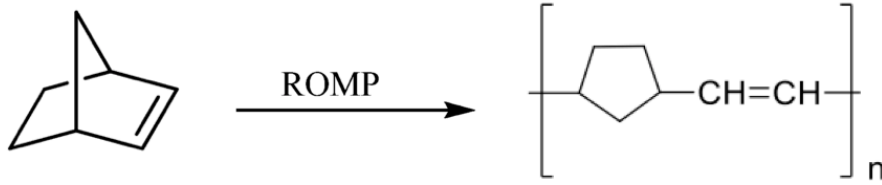
Serbest katalizör sistemi ile sentezlenen polioktenamer örneğinin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_n$ ) ve polidispersite indeksi sırasıyla 30000 ve 1.37 olarak gözlenmiştir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı  $\bar{M}_w$  değeri 42000 olarak gözlenmiştir.

Polimer destekli katalizör sistemi ile sentezlenen ps-polioktenamer örneğinin molekül ağırlığı ( $\bar{M}_n$ ) ve polidispersite indeksi sırasıyla 36000 ve 1.43 olarak gözlenmiştir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı  $\bar{M}_w$  değeri 52000 olarak gözlenmiştir.

## 4.2. Bisiklik Norbornenin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu ve Karakterizasyonu

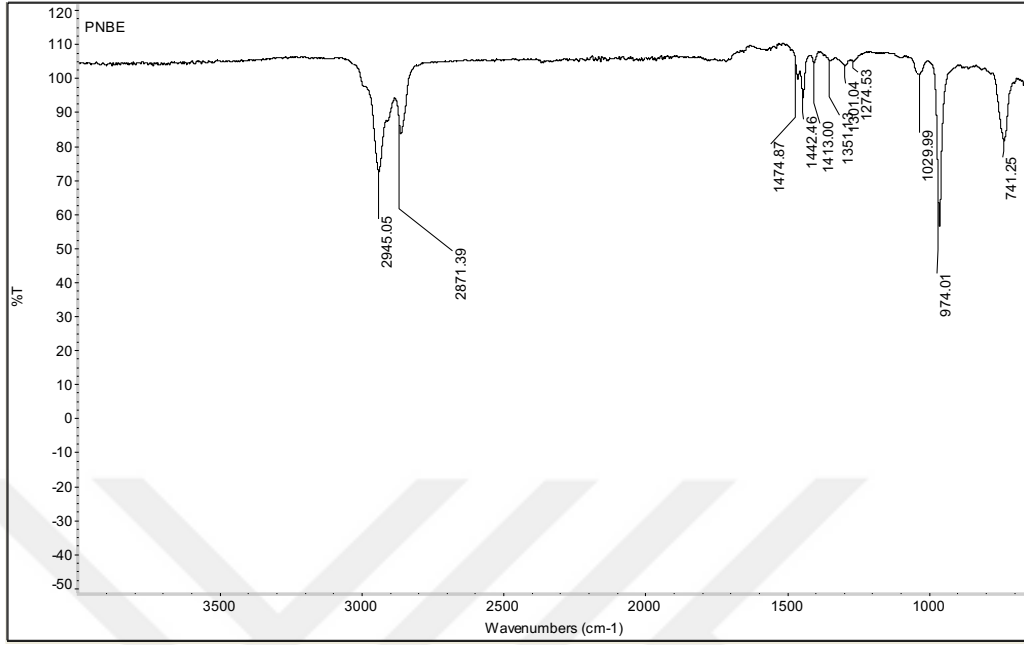
### 4.2.1. Polinorbornen ve Ps-Polinorbornen

Bisiklik olefinlerden olan norbornen monomerinin halka açılımı metatez polimerizasyonu, tekrar eden birimler olarak 1,3-siklopentilenvinilen içeren polinorbornenin oluşumu **Şekil 39.** da gösterilmiştir. Norbornen, halka açılımı metatez polimerizasyonu tepkimelerinde en sık kullanılan monomer olarak bilinmektedir. Araştırma grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada elektrokimyasal yolla elde edilmiş  $\text{MoCl}_5\text{-e}^- \text{-Al-CH}_2\text{Cl}_2$  katalizör sistemi  $\text{WCl}_6\text{-e}^- \text{-Al-CH}_2\text{Cl}_2$  katalizör sistemi ile norbornenin halka açılımı metatez polimerizasyonu gerçekleştirilerek kıyaslanmıştır [58].

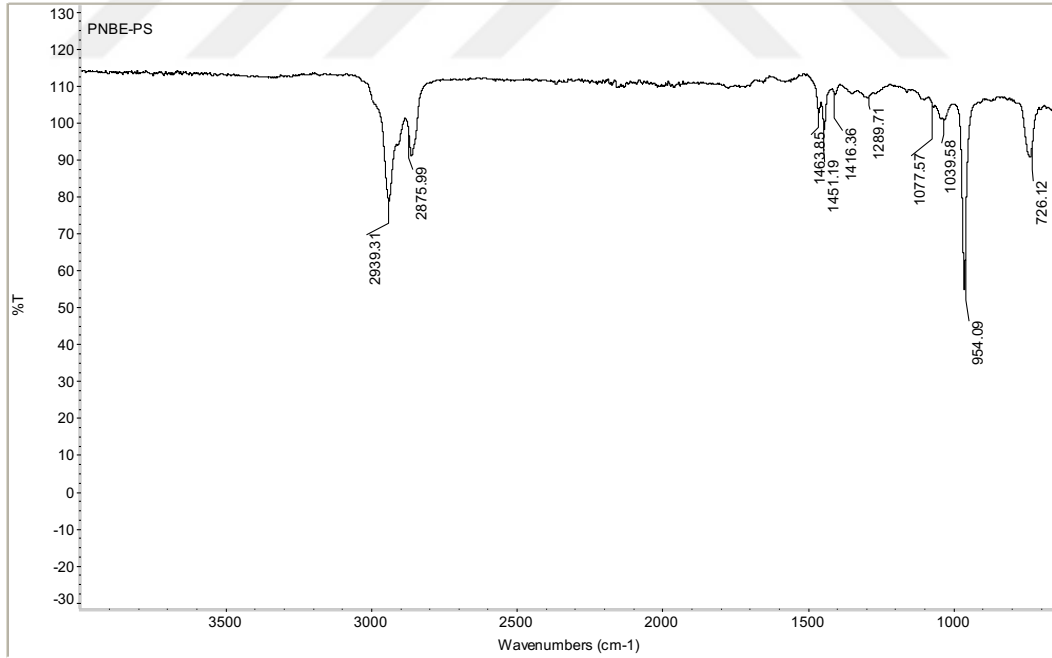


**Şekil 39.** Norbornenin halka açılımı metatez polimerizasyonu

Bu çalışmada, serbest katalizör sistemi ile sentezlenen polinorbornen ve destekli katalizör sistemi ile sentezlenen ps-polinorbornen polimerlerinin FTIR spektroskopisi ile yapılan analiz sonuçları sırasıyla **Şekil 40. ve 41.** de gösterilmiştir. Polinorbornen için, polimerin trans içeriği, düzlem dışı bükülmeden kaynaklanan cis C=CH'den  $741\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyona göre,  $974\text{ cm}^{-1}$ 'de düzlem dışı bükülme trans C=CH pikinin daha güçlü absorpsiyonu ile doğrulanmaktadır. Aynı durum ps-polinorbornen için de geçerlidir ve cis C=CH piki  $726\text{ cm}^{-1}$  de, trans  $954\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Her iki polimer için de C=C gerilmesine ait bant  $1650\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenmektedir.

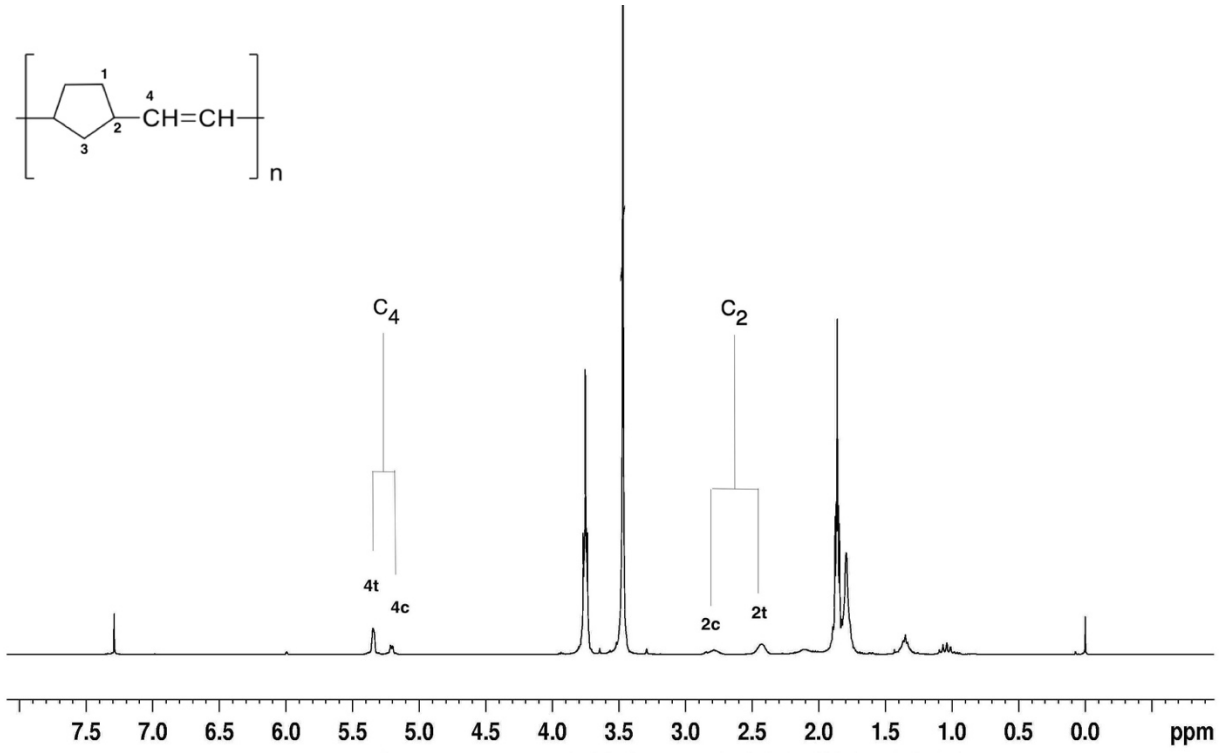


Şekil 40. Polinorbornenin FTIR spektrumu



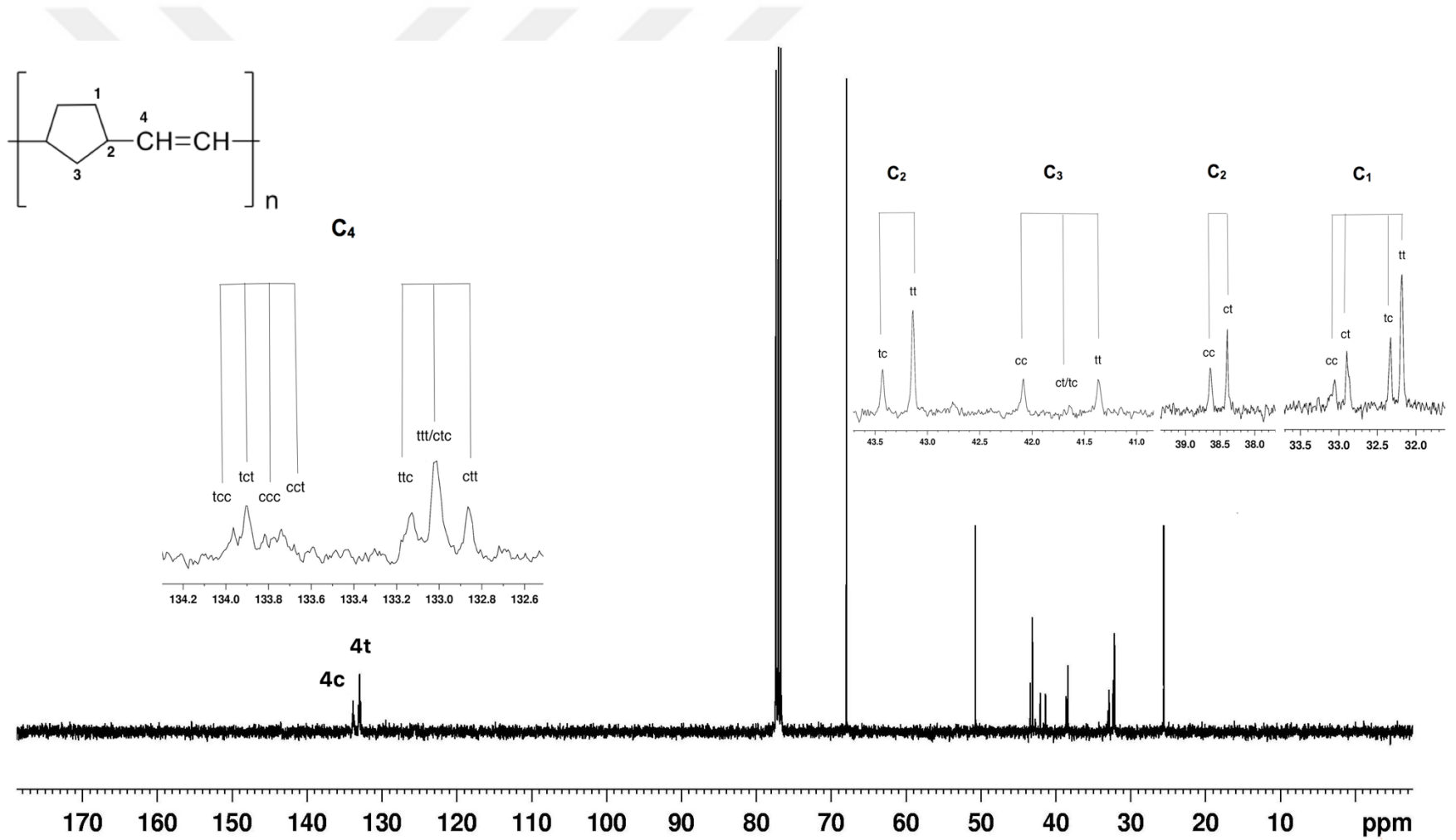
Şekil 41. Ps-polinorbornenin FTIR spektrumu



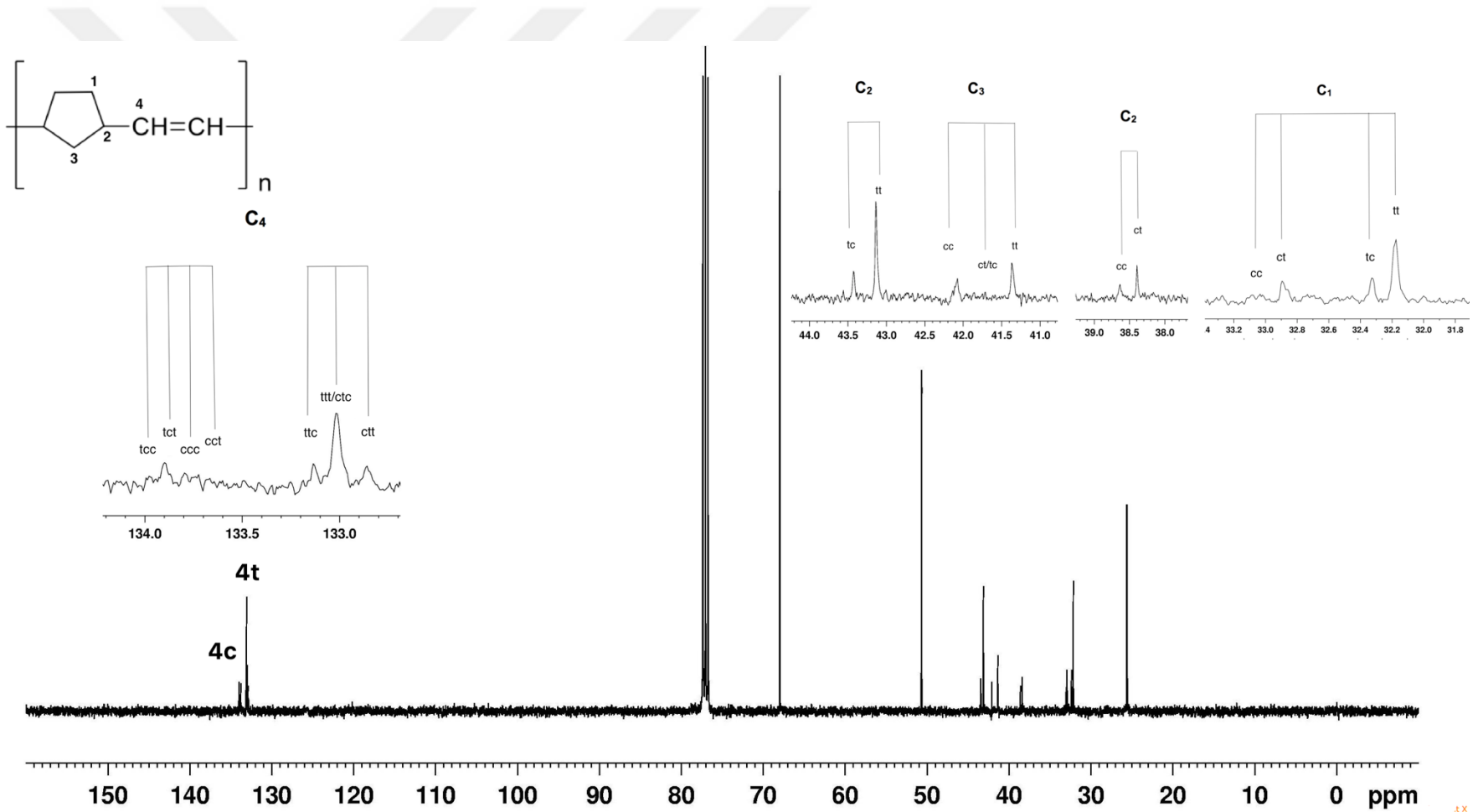


**Şekil 43.** Ps-polinorbornenin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Desteklenmiş Katalizör)

Polinorbornen ve ps-polinorbornen polimerlerinin, geometrik izomerleri, cis ve trans çift bağların oranı, **Şekil 44.** ve **Şekil 45.** teki  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarından hesaplanmıştır.



**Şekil 44.** Polinorbornenin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve olefinik ve alifatik bölgelerin genişletilmiş spektrumları



Şekil 45. Ps-polinorbornenin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve olefinik ve alifatik bölgelerin genişletilmiş spektrumları

**Tablo 3.** PNBE ve Ps-PNBE polimerlerinin kimyasal kayma değerleri ve pik alanları

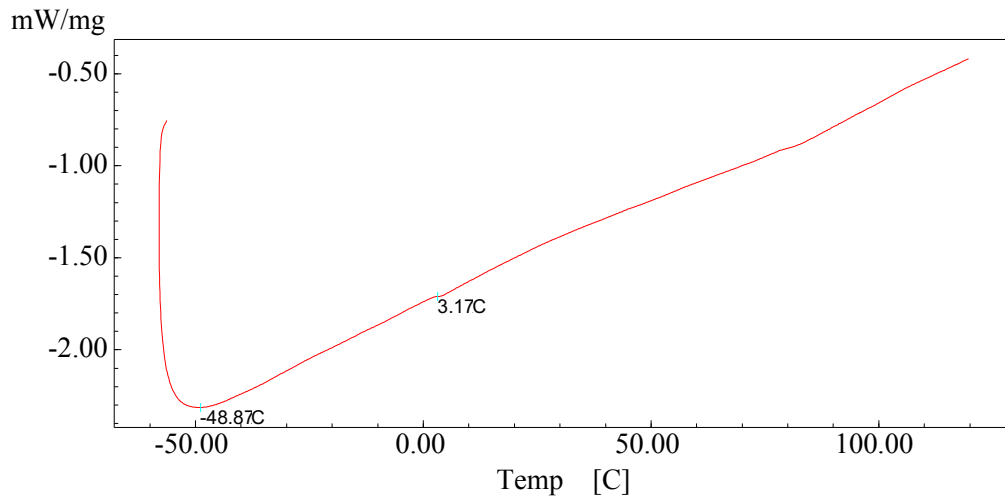
Pik No.	Kimyasal Kayma (ppm)		Pik tanımlaması	% Pik alanı	
	PNBE	Ps-PNBE		PNBE	Ps-PNBE
1	32,18	32,17	1 $tt$	7,10	11,10
2	32,33	32,32	1 $tc$	3,46	3,61
3	32,89	32,89	1 $ct$	3,03	3,63
4	33,05	33,10	1 $cc$	2,13	2,11
5	38,40	38,39	2 $ct$	3,44	2,96
6	38,64	38,63	2 $cc$	2,80	2,16
7	41,37	41,37	3 $tt$	3,11	4,81
8	42,08	42,08	3 $tc=3ct$	2,83	2,52
9	42,80	42,90	3 $cc$	1,00	0,49
10	43,14	43,13	2 $tt$	6,78	10,66
11	43,43	43,42	2 $tc$	3,07	2,89
12	133,01	133,01	4 $t$	0,48	0,25
13	133,90	133,90	4 $c$	0,28	0,13
Her karbon için toplam alan	1 $tt$ + 1 $tc$ + 1 $ct$ + 1 $cc$		15,72	20,45	
	2 $tt$ + 2 $tc$ + 2 $ct$ + 2 $cc$		16,09	18,67	
	3 $tt$ + 3 $tc$ + 3 $ct$ + 3 $cc$		9,77	10,34	
	4 $t$ + 4 $c$		0,76	0,38	
Belirtilen alanlardan cis yapılarının $\sigma_c$ fraksiyonu	$\frac{1ct + 1cc}{1tt + 1tc + 1ct + 1cc}$		<b>0,33</b>	<b>0,28</b>	
	$\frac{2ct + 2cc}{2tt + 2tc + 2ct + 2cc}$		<b>0,38</b>	<b>0,27</b>	
	$\frac{3ct + 3cc}{3tt + 3tc + 3ct + 3cc}$		<b>0,39</b>	<b>0,29</b>	
	$\frac{4c}{4t + 4c}$		<b>0,37</b>	<b>0,34</b>	

Polinorbornen ve ps-polinorbornen polimerlerinin cis veya trans konfigürasyona duyarlı karbonlarından elde edilen piklerin tanımlamaları, kimyasal kayma değerleri, her karbon için toplam pik alanları ve cis yapılarının  $\sigma_c$  fraksiyonu **Tablo 3.** de sunulmuştur. Serbest katalizör sistemi ile sentezlenen polinorbornen polimerinin cis çift bağlarının fraksiyonu  $\sigma_c = 0.33-0.39$  değerleri aralığında hesaplanmıştır. Destekli katalizör sistemi ile elde edilen ps-polinorbornen polimerinin cis fraksiyonunun  $\sigma_c = 0.27-0.34$  değerleri arasında olduğu görülmüştür.

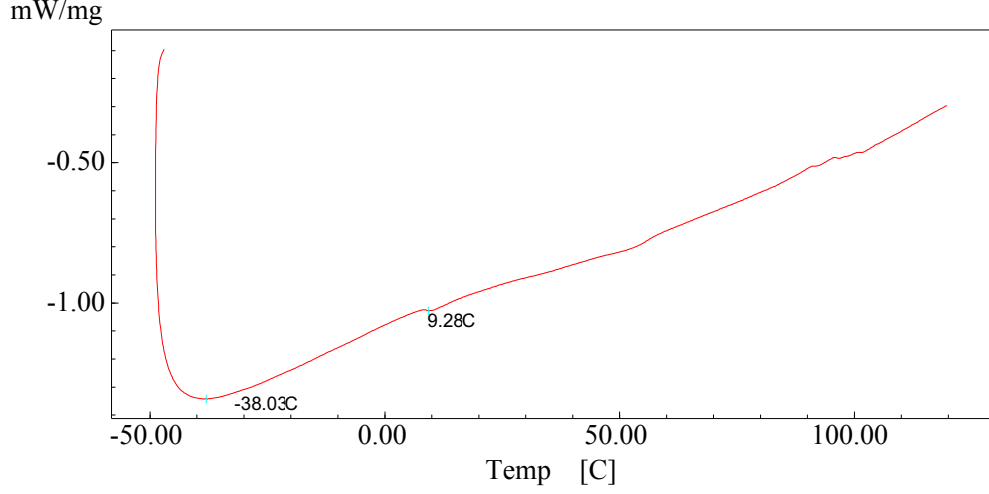
PNBE için  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumundan elde edilen pik alanları ile hesaplanan reaktivite oranları  $r_t = (tt)/(tc)$  ve  $r_c = (cc)/(tc)$  değerleri  $r_t=2,21$  ve  $r_c=0,81$  olarak bulunmuştur. Böylece  $r_t . r_c$  değeri 1,79 olarak hesaplanmıştır. PS-PNBE polimeri için bu değerler  $r_t=3,69$  ve  $r_c=0,73$  olarak bulunmuştur. İki polimer için de elde edilen  $\sigma_c$  ve  $r_t . r_c$  değerleri blocky dağılıma sahip yüksek ağırlıkta trans polimerleri karakterize etmektedir.

#### 4.2.1.2. Polinorbornen ve Ps-Polinorbornenin Termal Davranışları

Serbest katalizör ile sentezlenen polinorbornen ve destekli katalizör ile elde edilen ps-polinorbornen polimerlerinin DSC eğrileri **Şekil 46.** ve **Şekil 47.** de sunulmuştur.



**Şekil 46.** Polinorbornenin DSC Eğrisi

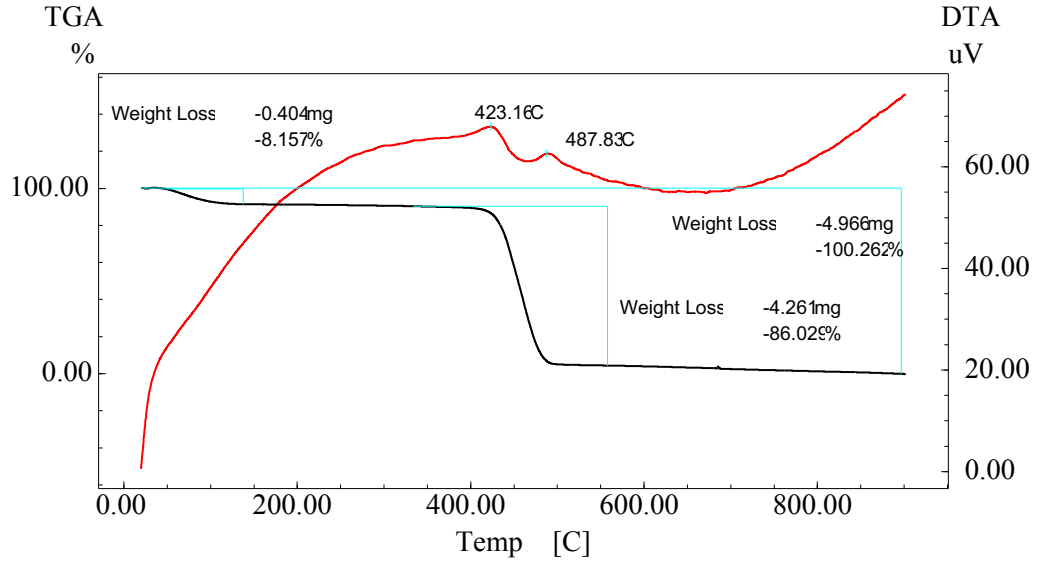


**Şekil 47.** Ps-polinorbornenin DSC Eğrisi

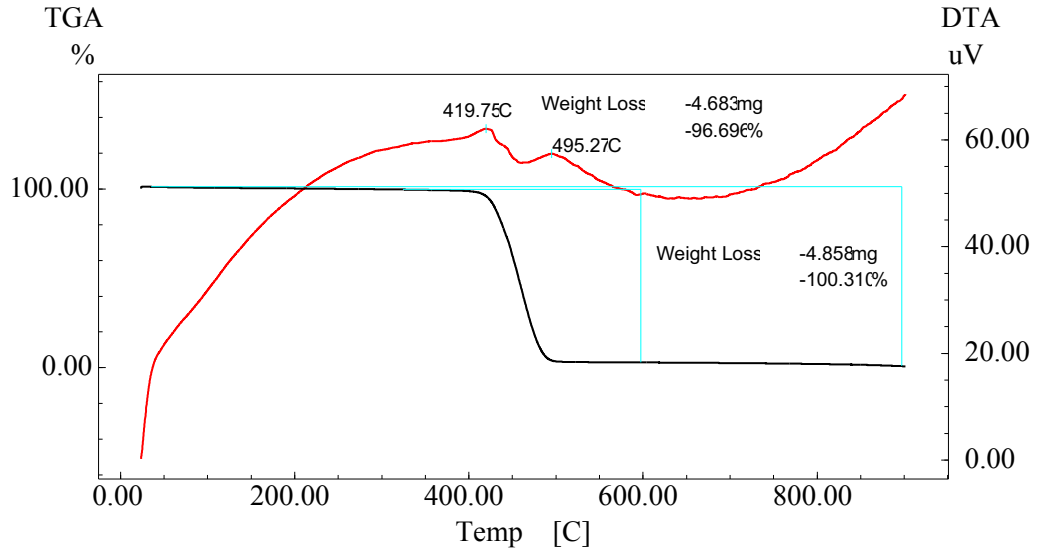
Termal stabiliteyi ve termal degradasyon derecesini ölçmek için kullanılan TGA analizleri **Şekil 48.** ve **49.** da sırasıyla polinorbornen ve ps-polinorbornen polimerleri için gösterilmiştir.

Polinorbornenin termogramında baş kısmında küçük bir boyun görülmektedir, bu çözücü etkisidir. Bu polimer için ısıl bozunma, termal degradasyon ve ağırlık kaybının gözlemlendiği sıcaklık aralığı 423-487 °C aralığındadır. Toplam ağırlık kaybı 86.02% olmuştur. Geriye kalan karbonizasyon ürününün miktarı monosiklik monomerlerden elde edilen polimerlere oranla daha yüksektir.

PS-DVB destekli katalizör sistemiyle elde edilen ps-polinorbornen polimeri için bozunma 419 °C de başlamış, 495 °C de tamamlanmıştır. 96.70% ağırlık kaybı meydana gelmiştir. İnorganik katkıların polimer destek ile birlikte üründen uzaklaştırılması ile birlikte karbonizasyon değeri, desteklenmeyen katalizör sistemi ile elde edilene göre oldukça düşüktür.



**Şekil 48.** Polinorbornenin TGA Eğrisi



**Şekil 49.** Ps-polinorbornenin TGA Eğrisi

#### 4.2.1.3. Polinorbornen ve Ps-Polinorbornenin GPC analizleri

GPC analizinde standart olarak polistiren kullanılmıştır. Polimerin çözücüsü olarak tetrahidrofur (THF) kullanılmıştır.

Serbest katalizör sistemi ile sentezlenen polioktenamer örneğinin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_n$ ) ve polidispersite indeksi sırasıyla 107000 Da ve 6.76 olarak gözlenmiştir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı  $\bar{M}_w$  değeri 727000 Da olarak bulunmuştur.

Polimer destekli katalizör sistemi ile sentezlenen ps-polioktenamer örneğinin molekül ağırlığı ( $\bar{M}_n$ ) ve polidispersite indeksi sırasıyla 63000 Da ve 9.15 olarak gözlenmiştir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı  $\bar{M}_w$  değeri 580000 Da olarak gözlenmiştir.

**Tablo 4.** Çeşitli katalizör sistemleri kullanarak norbornenin metatez polimerizasyonu sonuçlarının karşılaştırılması

W(O-2,6-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> / Bu <sub>4</sub> Sn	107000 Da*	Bu çalışma
PS-DVB-W(O-2,6-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> / Bu <sub>4</sub> Sn	63000 Da*	Bu çalışma
WCl <sub>6</sub> -e <sup>-</sup> -Al-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	47600 Da*	Dereli 2003
Molibdenyum alkiliden <sup>1</sup>	119000 Da*	Nomura 2000
Tungsten alkiliden <sup>2</sup>	68000 Da*	Vanderlende 1994
Rutenyum alkiliden <sup>3</sup>	46500 Da*	Schwab 1998

<sup>1</sup> Mo(CHMe<sub>2</sub>Ph)(N-2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(OtBu)<sub>2</sub>

<sup>2</sup> W(NPh)(CHCMe<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)[(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

<sup>3</sup> RuCl<sub>2</sub>(CHPh)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

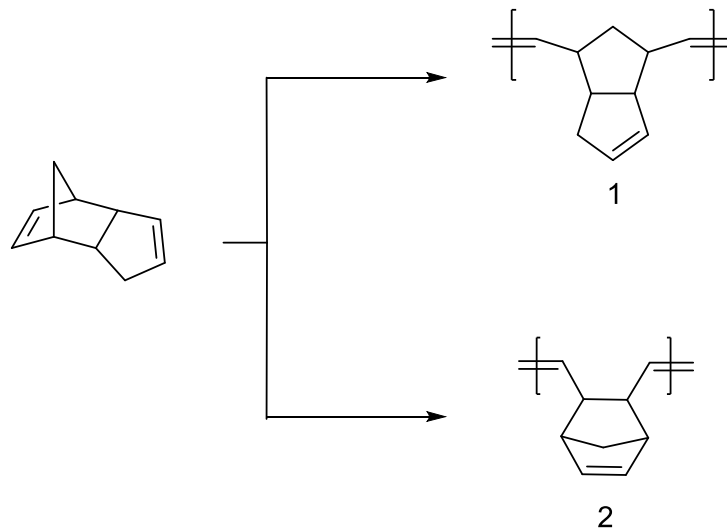
\* GPC analiz sonuçları (Mn değerleri)

### 4.3. Trisiklik Disiklopentadienin Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu ve Karakterizasyonu

#### 4.3.1. Polidisiklopentadien ve Ps-Polidisiklopentadien

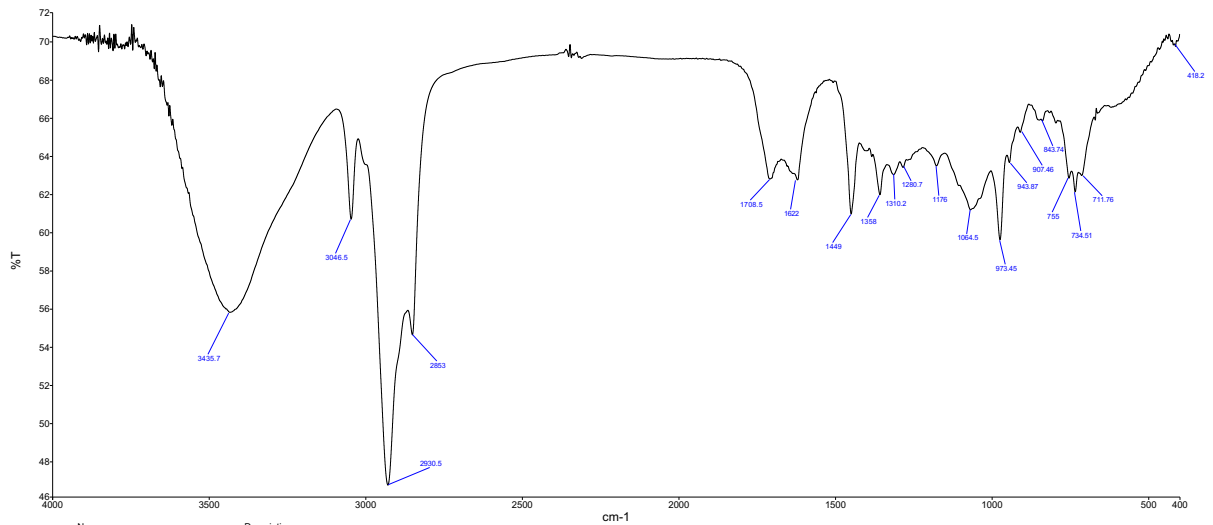
Halka açılımı metatez polimerizasyonu ile disiklopentadien, tekrar eden birimleri bisiklo[3.3.0]oktenilenvinilen (**1**) ve bisiklo[2.2.1]heptenilenallilen (**2**) olan iki farklı doymamış polialkenamer oluşturabilir (**Şekil 50.**). Bu polimerler, disiklopentadien monomerindeki norbornen kısmındaki çift bağın veya siklopenten halkasındaki çift bağın açılmasıyla oluşabilmektedir. Monomerin norbornen kısmı, siklopenten halkasına kıyasla halka gerginliği gibi parametrelere bağlı olarak daha aktiftir. Bu nedenle polimerizasyon reaksiyonu çoğunlukla norbornen kısmından başlamaya eğilimli olsa da katalizör sistemlerinin özellikleri ile değişiklik gösterebilir. Katalizörlerin aktivitesi ve seçiciliğine bağlı olarak, her iki kısımdanda iki farklı yapıya sahip polimer zincirleri veya her iki yapıyı aynı zincirde içeren yapılar rekabet içerisinde olabilmektedir.

Ticari açıdan da öneme sahip olan disiklopentadienin halka açılımı metatez polimerizasyonu ile ilgili literatürde bir çok çalışma bulunmaktadır. Bunlardan biri de  $WCl_6/ Et_2AlCl$  katalizör sisteminde polistirenin destek materyali olarak kullanıldığı Li ve ekibinin çalışmasıdır. Li ve ekibinin çalışmasında polimerin reolojik özellikleri incelenerek, polimer destekli katalizör sisteminin performansı ölçülmüştür [69].

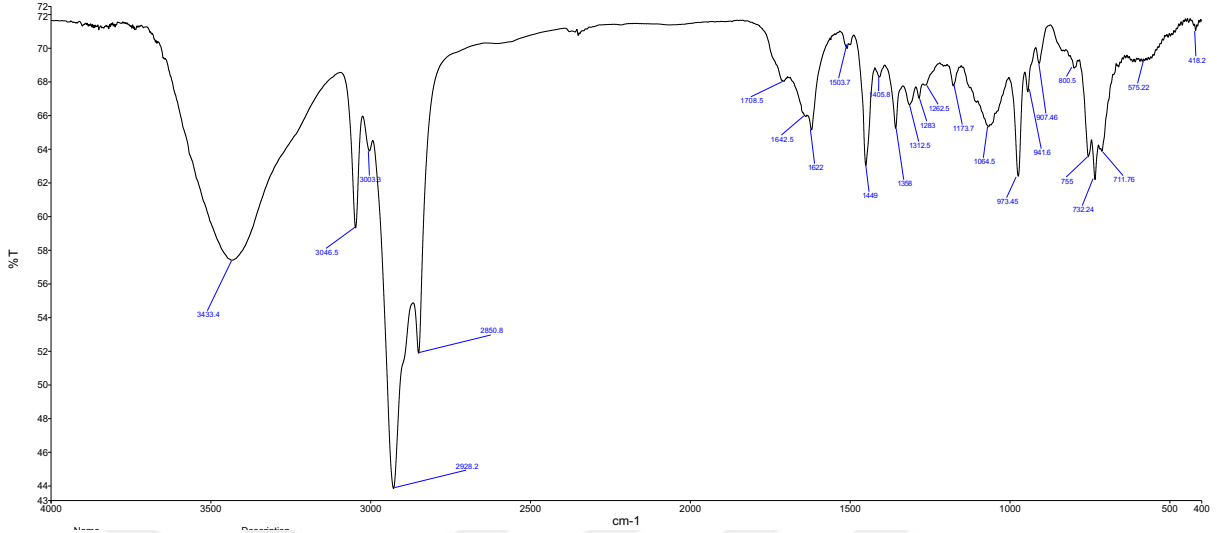


**Şekil 50.** Disiklopentadienin halka açılımı metatez polimerizasyonu

Polidisiklopentadien ve ps-polidisiklopentadien polimerlerinin FTIR spektroskopisi analiz sonuçları **Şekil 51. ve 52.** de sunulmuştur. Polidisiklopentadien polimeri için, siklik =C-H bağının gerilme bandı  $3435\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. =C-H bağının asiklik gerilme bandı  $3046\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.  $2930$  ve  $2853\text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon değerleri -CH<sub>2</sub>- bağının sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme pikleridir.  $1708$  ve  $1622\text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyonlar sırasıyla asiklik ve siklik C=C bağının gerilmelerine aittir. Asiklik trans bükülme titreşimi  $973\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.  $734$  ve  $711\text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon değerleri sırasıyla siklik ve asiklik cis =C-H bükülmelerine aittir. Ps-polidisiklopentadien polimerine bakacak olursak siklik =C-H bağının gerilme bandı  $3433\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. =C-H bağının asiklik gerilme bandı  $3046\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.  $2928$  ve  $2850\text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon değerleri -CH<sub>2</sub>- bağının sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme pikleridir.  $1708$  ve  $1622\text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyonlar sırasıyla asiklik ve siklik C=C bağının gerilmelerine aittir. Asiklik trans bükülme titreşimi  $973\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.  $732$  ve  $711\text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon değerleri sırasıyla siklik ve asiklik cis =C-H bükülmelerine aittir.



**Şekil 51.** Polidisiklopentadienin FTIR spektrumu

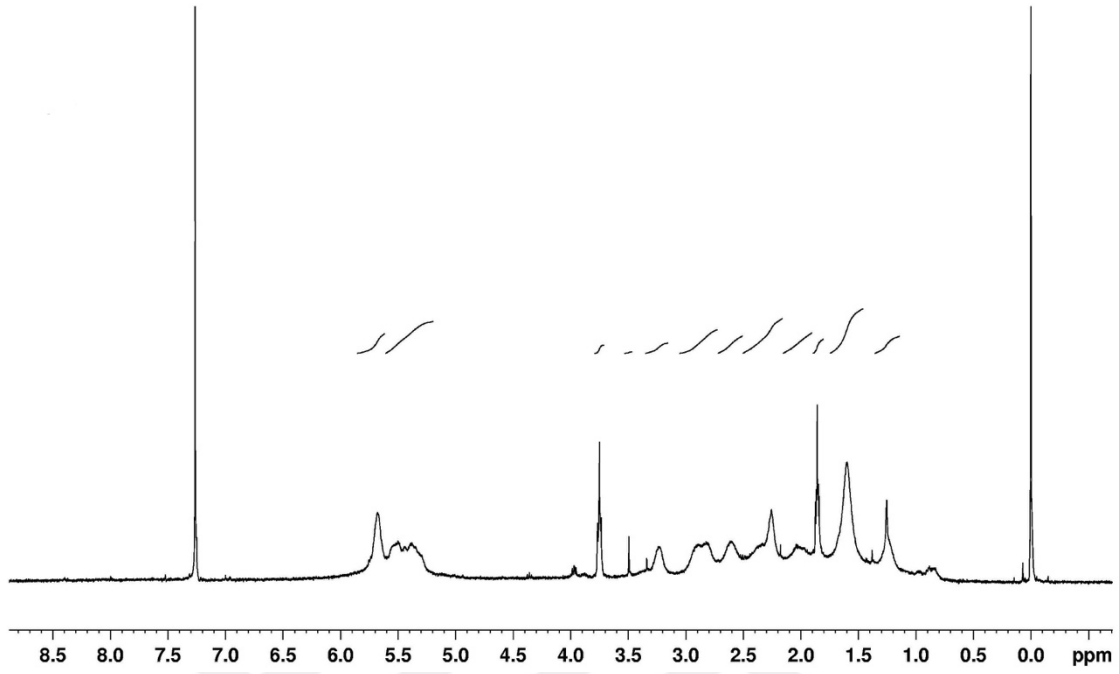


**Şekil 52.** Ps-polidisiklopentadienin FTIR spektrumu

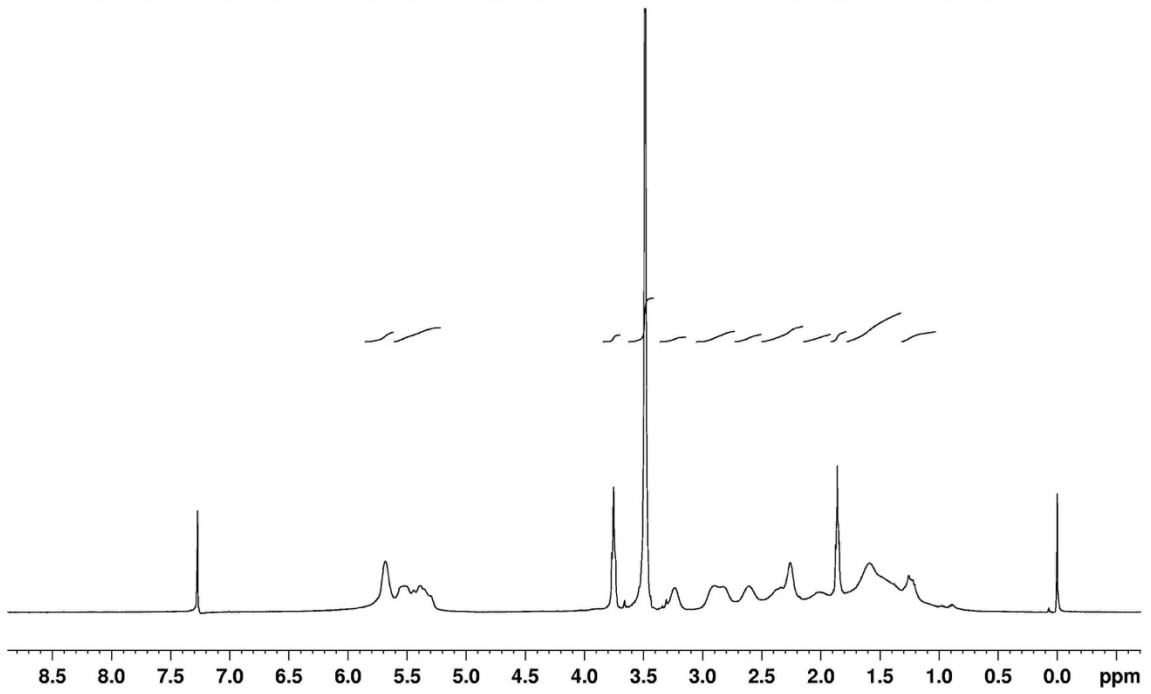
#### 4.3.1.1. Polidisiklopentadien ve Ps-Polidisiklopentadienin NMR Spektrumları

Polidisiklopentadien ve ps-polidisiklopentadienin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları **Şekil 53. ve 54.** de gösterilmiştir. Polidisiklopentadienin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda olefinik bölgede 5.67 ppm ve 5.44 ppm de, alifatik bölgede 1.0-3.0 ppm arasında sinyaller gözlenmiştir. Ps-polinorbornenin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda olefinik bölgedeki sinyaller 5.68 ve 5.38 ppm de gözlenirken, alifatik bölgedeki proton sinyalleri yine 1.0-3.0 ppm arasında gözlenmiştir.

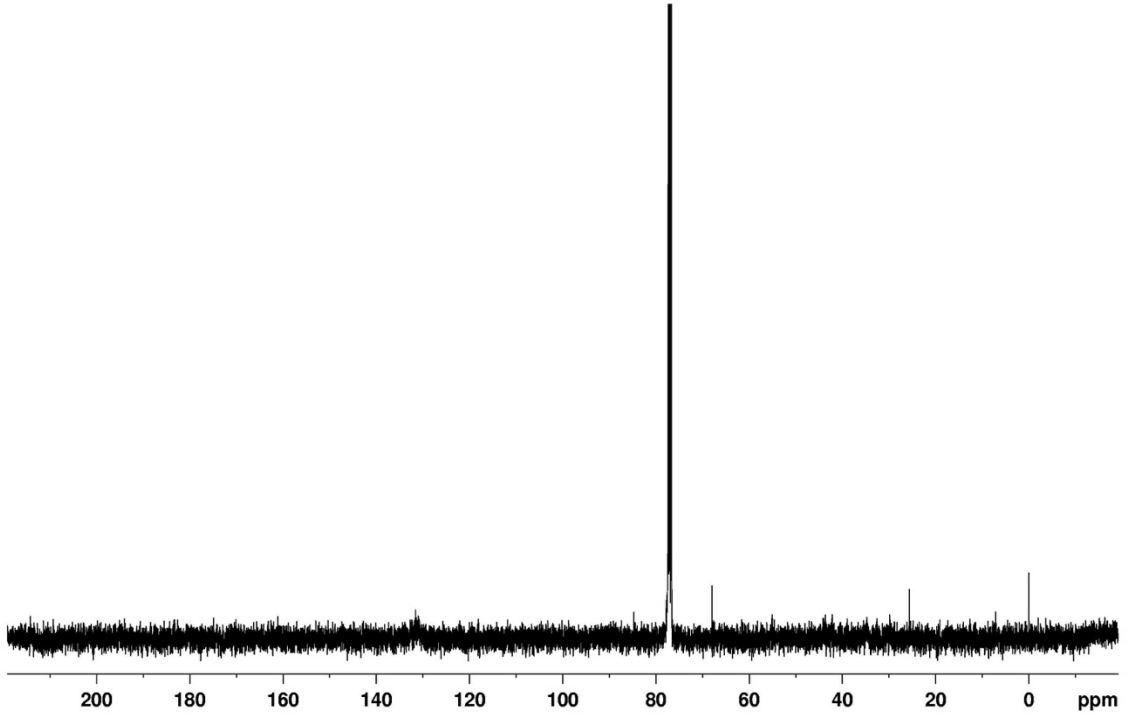
$^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarını inceleyecek olursak, her iki polimerin spektrumunda da olefinik bölgedeki (130-135ppm arasında) karbon sinyalleri gözlenmiştir.



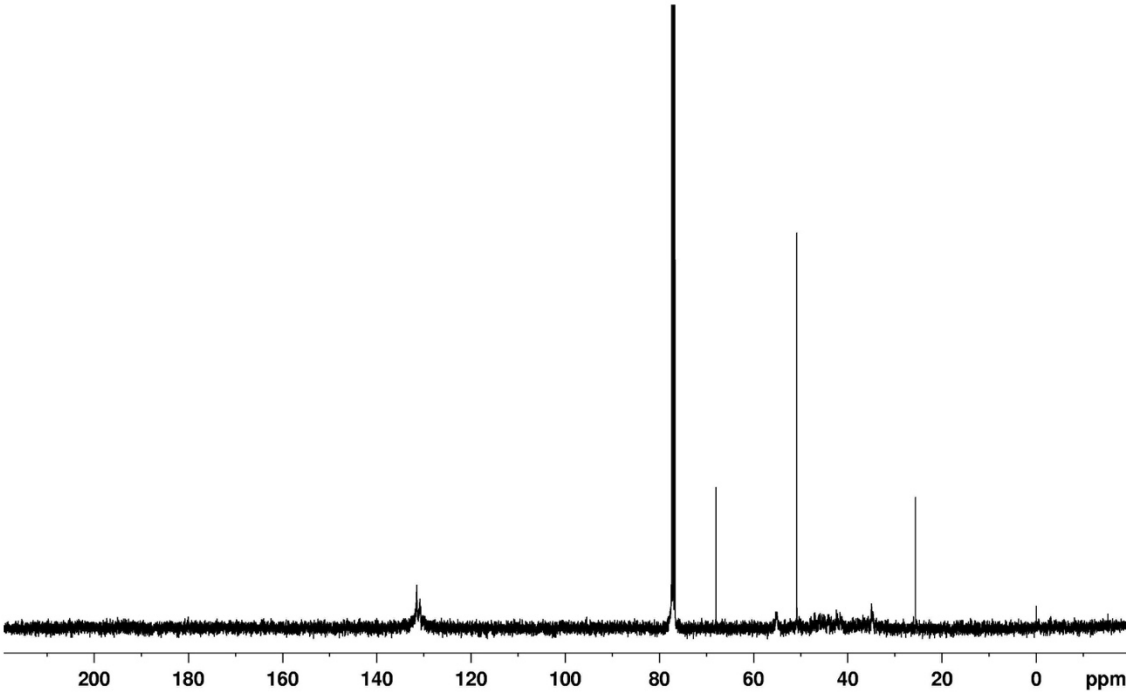
**Şekil 53.** Polidisiklopentadienin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



**Şekil 54.** Ps-polidisiklopentadien  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 55. Polidisiklopentadienin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

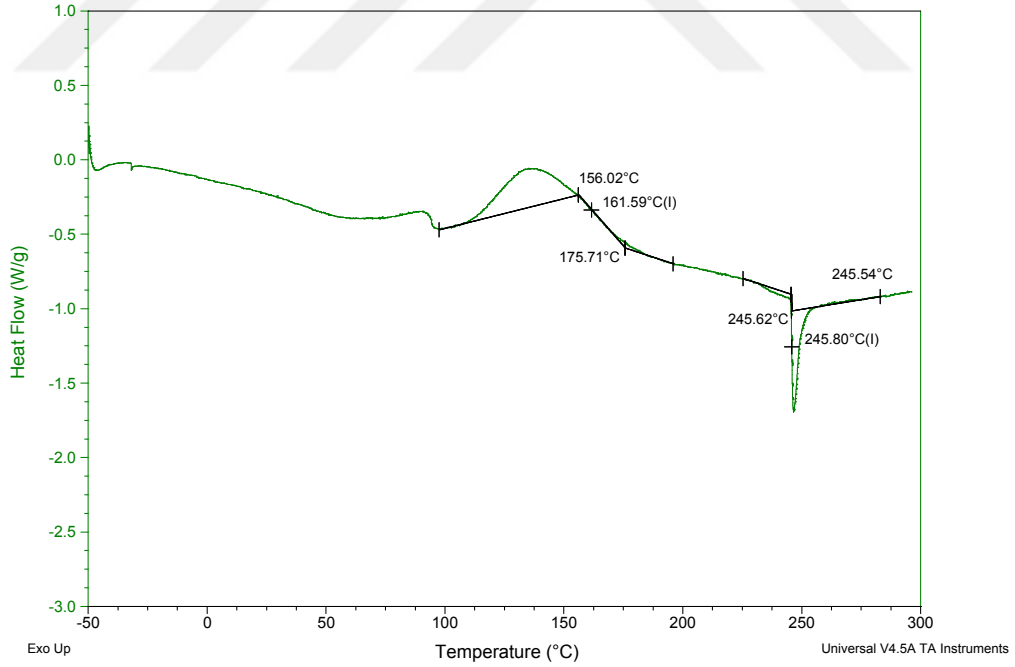


Şekil 56. Ps-polidisiklopentadienin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

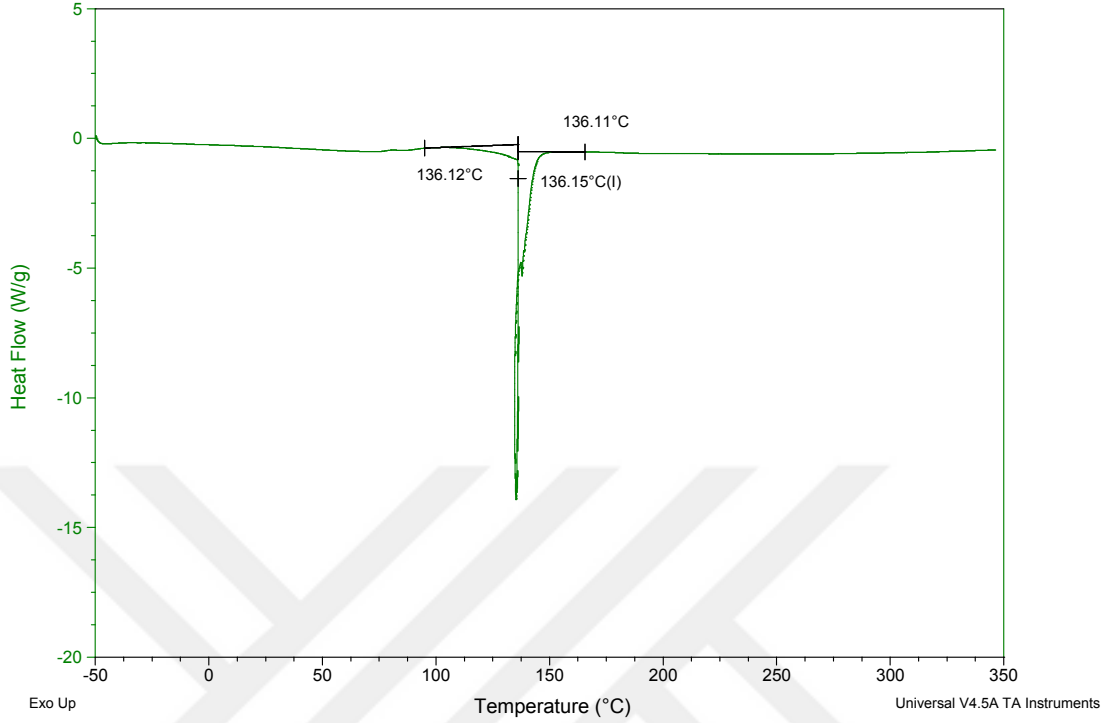
Polimer örneklerinin çapraz bağlanmalardan kaynaklanan çözünürlük kısıtlamaları nedeniyle daha detaylı analizler yapılamamaktadır.

#### 4.3.1.2. Polidisiklopentadien ve Ps-Polidisiklopentadienin Termal Davranışları

Serbest katalizör ile sentezlenen polidisiklopentadien ve destekli katalizör ile elde edilen ps-polidisiklopentadien polimerlerinin DSC eğrileri **Şekil 57.** ve **Şekil 58.** de sunulmuştur. İki polimer için de -50 °C ve +300 °C aralığında cam geçiş sıcaklığı gözlemlenmemiştir. Polidisiklopentadien için 245 °C'de erime noktası piki gözlenmiştir. Ayrıca çapraz bağlanmadan ileri gelebilecek olan 156 °C' de ekzotermik bir pik gözlenmiştir. Ps-polidisiklopentadien polimeri için erime noktası piki 136 °C'de gözlenmiştir.



**Şekil 57.** Polidisiklopentadienin DSC eğrisi

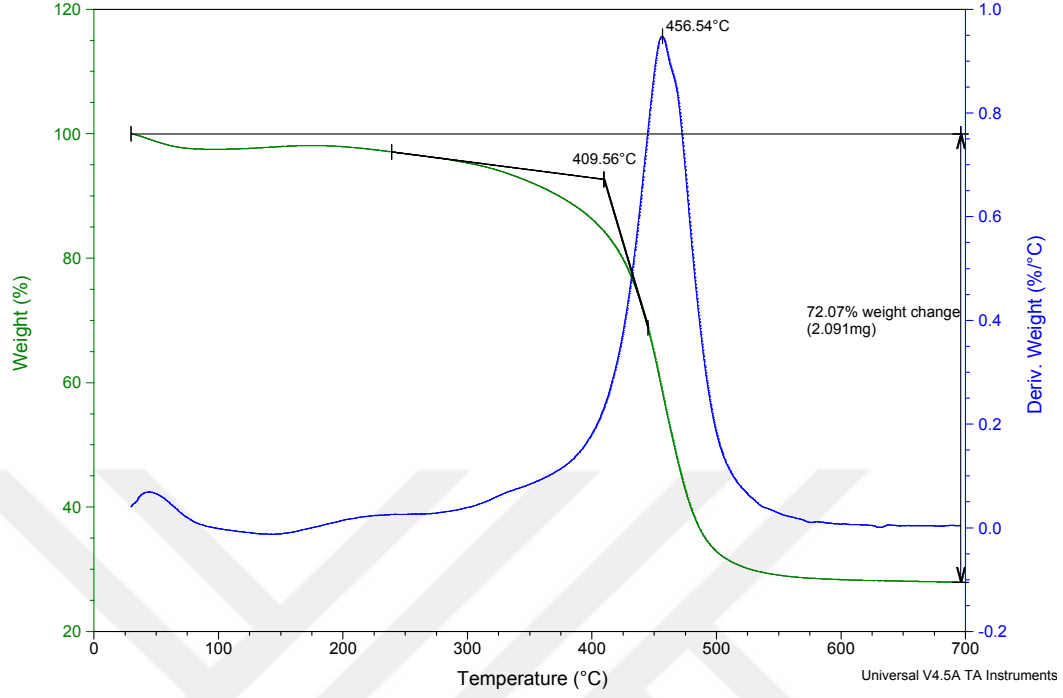


**Şekil 58.** Ps-polidisiklopentadienin DSC eğrisi

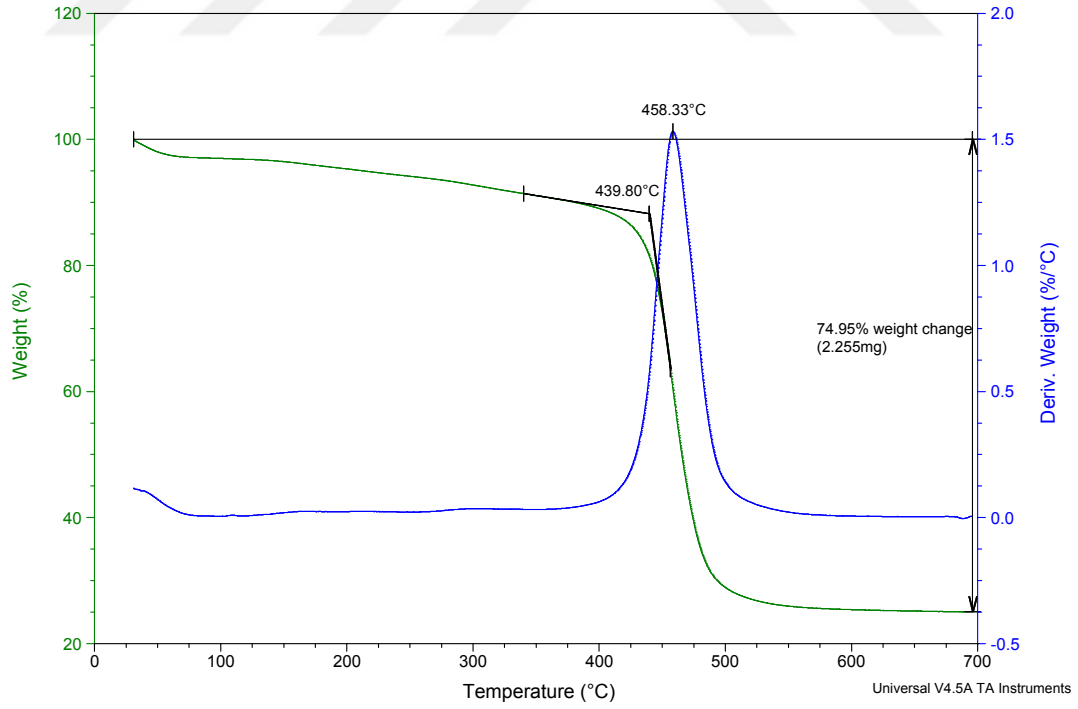
Aşağıda **şekil 59. ve 60.** da sırasıyla, polidisiklopentadien ve ps-polidisiklopentadien polimerlerinin termal gravimetrik analiz termogramları verilmiştir.

Serbest katalizör sistemi ile sentezlenen polidisiklopentadien polimerinin ısısal bozunma ve degradasyonunun başladığı sıcaklık değeri 409 °C, bittiği sıcaklık değeri ise 500 °C civarındadır. Ağırlık kaybı 72.07% dir ve karbonizasyon oranı bisiklik ve monosiklik monomerlerden elde edilen polimerik ürünlere göre oldukça yüksektir.

Polimer destekli katalizör sistemi ile elde edilen Ps-polidisiklopentadien polimeri için ısısal bozunma ve degradasyonunun başladığı sıcaklık değeri 439 °C, bittiği sıcaklık değeri ise yine 500 °C civarındadır. Ağırlık kaybının bu kez 74.95% olması, karbonizasyon oranının serbest katalizör ile sentezlenen polidisiklopentadien polimerine oranla daha az olduğunu göstermektedir.



**Şekil 59.** Polidisiklopentadienin TGA eğrisi



**Şekil 60.** Ps-polidisiklopentadienin TGA eğrisi

#### 4.3.1.3. Polidisiklopentadien ve Ps-Polidisiklopentadienin GPC analizleri

Analizinde standart olarak polistiren kullanılmıştır. Polimerin çözücüsü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır.

Serbest katalizör sistemi ile sentezlenen polidisiklopentadien örneğinin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $\overline{M}_n$ ) ve polidispersite indeksi sırasıyla 360 Da ve 2.18 olarak gözlenmiştir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı  $\overline{M}_w$  değeri 790 Da olarak bulunmuştur.

Polimer destekli katalizör sistemi ile sentezlenen ps-polidisiklopentadien örneğinin molekül ağırlığı ( $\overline{M}_n$ ) ve polidispersite indeksi sırasıyla 4700 Da ve 2.29 olarak gözlenmiştir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı  $\overline{M}_w$  değeri 11000 Da olarak bulunmuştur.

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada,  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  kompleks katalizör sistemi,  $NH_2$ - fonksiyonlu PS-DVB mikrokürelere immobilize edilmiş ve  $Bu_4Sn$  ko-katalizörü ile aktive edilerek olefinlerin halka açılımı metatez polimerizasyonuna ilk kez uygulanmıştır. Katalizörün destek materyaline kimyasal olarak tutundurma işlemi, aktive edilmesi ve ROMP tepkimelerinin gerçekleştiği reaksiyon sıcaklığı grubumuzun önceki yıllardaki optimizasyon çalışmalarından da faydalanılarak 80-85 °C de gerçekleştirilmiştir. Tepkimeler, ayırma ve saflaştırma işlemleri su ceketli reaktörlerde azot ortamında ve belirtilen termal koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan kompleks katalizör sisteminin, destek materyaline yüzeyinde bulunan  $-NH_2$  gruplarındaki azot üzerinden önerilen mekanizmaya uygun olarak bağlandığı araştırma grubumuzun önceki çalışmalarında aydınlatılmıştır. PS-DVB destekli  $W(OC_6H_3Cl_2)Cl_4$  kompleks katalizör sistemi ile yapılan ROMP çalışmalarında ps-poliheptenamer, ps-polioktenamer, ps-polinorbornen ve ps-polidisiklopentadien polimerleri sentezlenmiş, serbest  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  kompleks katalizör sistemi kullanılarak elde edilen poliheptenamer, polioktenamer, polinorbornen ve polidisiklopentadien ile analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Polimerik metatez ürünleri, FT-IR, NMR, DSC, TGA ve GPC teknikleriyle analiz edilmiştir. FT-IR spektroskopisi ile bütün polimerik ürünlerde doymamışlığın korunduğu ve reaksiyonun katılma tepkimesi olmaksızın halka açılımı metatez polimerizasyon mekanizmasıyla ilerlediği gözlemlenmiştir.

$^1H$ -NMR spektrumlarında, olefinik bölgede ve alifatik bölgede olefinlerin spesifik pikleri gözlenmiştir. Pik şiddetleri ve alanları göz önüne alındığında, trans çift bağlar yoğunluktadır ve bu durum  $^{13}C$  NMR spektrumlarından tayin edilmiştir.

$^{13}C$ -NMR spektroskopisi ile yapılan mikroyapı tayinlerinde, monosiklik olefinlerden elde edilen poliheptenamer ve ps-poliheptenamer polimerleri için incelenen piklerin alanları ve şiddetleri göz önüne alındığında iki polimer için de cis fraksiyonları da  $\sigma_c = 0,20$  bulunmuştur.

Monosiklik olefinlerden elde edilen polioktenamer ve ps-polioktenamer polimerleri için cis fraksiyonları sırasıyla  $\sigma_c = 0.20-0.22$  ve  $\sigma_c = 0.18-0.24$  aralığında hesaplanmıştır. Bisiklik yapıdaki norbornenden elde edilen polinorbornen ve ps-polinorbornen polimerlerinin cis fraksiyonları hesaplanmıştır (**Tablo 3.**). Polinorbornen ve ps-polinorbornen polimerleri için cis fraksiyonları sırasıyla  $\sigma_c = 0.33-0.39$  ve  $\sigma_c = 0.27-0.34$  aralığında bulunmuştur. Mikroyapı analiz sonuçları, polimer destekli katalizör sistemiyle elde edilen metatez ürünlerinin, serbest katalizör sistemi ile elde edilenlere göre cis fraksiyonları açısından önemli ölçüde farklılığın olmadığını göstermektedir.

Termal analizlerde DSC tekniği ile yapılan analizler sonucu aynı polimer için gözlenen iki ayrı erime piki, polimerde farklı kristalin bölgelere karşılık gelebilir. Erime piklerindeki boyunlar, farklı boyutlara sahip zincirler içeren polimerleri tanımlayabilmektedir. TGA sonuçları ele alındığında, ısıl bozunmaların sonundaki ağırlık kayıpları, polimer destekli katalizör sistemi ile sentezlenen metatez ürünlerinde daha fazladır. Serbest katalizör sistemi ile elde edilen polimerlerde, katalizör üründen ayrılamadığından termal olarak bozunmada karbonizasyon miktarında artış gözlenmektedir.

Molekül ağırlığı tayini için yapılan GPC analizlerinde poliheptenamer, polioktenamer ve polinorbornenin molekül ağırlıkları genel olarak beklenen aralıklarda ve literatür ile uyumludur. Polidisiklopentadien ve ps-polidisiklopentadien polimerlerinin molekül ağırlıklarının düşük olması, reaksiyon ortamına eklenen monomer miktarının az olmasından kaynaklanmaktadır. Trisiklik yapıdaki bir olefin olan disiklopentadien monomerinden elde edilen ve çapraz bağlanma oranı yüksek olan polidisiklopentadienin diğer monosiklik ve bisiklik polimerler ile aynı karakterizasyon işlemlerine tabi tutulabilmesi için, çözünebilir polimer eldesinde literatüre uyumlu miktarlar ile sentez yapılmıştır.

Sonuç olarak, katalizör destekli tepkime ortamından bir katalizörün kolaylıkla ayrılabilmesi ürün saflığı açısından büyük önem taşımaktadır. Ürün kirliliği, katalizör artıklarının sebep olduğu bozunma, polimer destekli katalizörlerin tepkime ortamından süzme gibi kolay bir işlemle alınabilmesi ile daha az olmaktadır.

PS-DVB ile desteklenmiş  $W(O-2,6-C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$  kompleks katalizör sistemi ile ROMP tepkimelerinde, katalizör zehirlenmesinin azalması sayesinde dönüşüm artmış, katalizörün (ağır metal içeren) metatez ürünlerinden ayırmasında gerekli kolaylık sağlanmıştır. Katalizörün tepkime ortamından kolayca uzaklaştırılabilmesi üründe katalizör artıklarının sebep olduğu kirlilikte azalma ve yeniden aktive edilerek kullanılabilmesi gibi avantajları endüstriyel açıdan son derece önemlidir.



## KAYNAKLAR

- [1] A. H. Hoveyda and R. R. Schrock, "Catalytic asymmetric olefin metathesis," (in English), *Chemistry-a European Journal*, vol. 7, no. 5, pp. 945-950, Mar 2 2001.
- [2] R. R. Schrock, "Living Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalyzed by Well-Characterized Transition-Metal Alkylidene Complexes," (in English), *Accounts of Chemical Research*, vol. 23, no. 5, pp. 158-165, May 1990.
- [3] T. M. Trnka and R. H. Grubbs, "The development of L2X2Ru = CHR olefin metathesis catalysts: An organometallic success story," (in English), *Accounts of Chemical Research*, vol. 34, no. 1, pp. 18-29, Jan 2001.
- [4] K. J. M. Ivin, J. C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, 1st ed. San Diego: Academic Press, 1997.
- [5] Y. Chauvin, "Olefin metathesis: The early days (Nobel lecture)," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 45, no. 23, pp. 3740-3747, 2006.
- [6] R. H. Grubbs, "Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel lecture)," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 45, no. 23, pp. 3760-3765, 2006.
- [7] R. R. Schrock, "Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (Nobel lecture)," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 45, no. 23, pp. 3748-3759, 2006.
- [8] S. H. Hong and R. H. Grubbs, "Efficient removal of ruthenium byproducts from olefin metathesis products by simple aqueous extraction," (in English), *Organic Letters*, vol. 9, no. 10, pp. 1955-1957, May 10 2007.
- [9] H. D. Maynard and R. H. Grubbs, "Purification technique for the removal of ruthenium from olefin metathesis reaction products," (in English), *Tetrahedron Letters*, vol. 40, no. 22, pp. 4137-4140, May 28 1999.
- [10] R. C. Buijsman, E. van Vuuren, and J. G. Sterrenburg, "Ruthenium-catalyzed olefin metathesis in ionic liquids," (in English), *Organic Letters*, vol. 3, no. 23, pp. 3785-3787, Nov 15 2001.

- [11] A. Furstner *et al.*, "Olefin metathesis in supercritical carbon dioxide," (in English), *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 37, pp. 9000-9006, Sep 19 2001.
- [12] Q. W. Yao and Y. L. Zhang, "Olefin metathesis in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate using a recyclable Ru catalyst: Remarkable effect of a designer ionic tag," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 42, no. 29, pp. 3395-3398, 2003.
- [13] M. R. Buchmeiser, "Polymer-Supported Well-Defined Metathesis Catalysts," (in English), *Chemical Reviews*, vol. 109, no. 2, pp. 303-321, Feb 2009.
- [14] E. Toprak, "TUNGSTEN ARİLOKSİT KOMPLEKSİNİN MODİFİYE EDİLMİŞ PS-DVB MİKROKÜRELERİNE İMMOBİLİZASYONU ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA: OLEFİN METATEZ TEPKİMELERİNDEKİ AKTİVİTESİ VE UYGULAMALARI", Chemistry, Hacettepe University, 2010.
- [15] D. Astruc, "The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments," (in English), *New Journal of Chemistry*, vol. 29, no. 1, pp. 42-56, 2005.
- [16] N. Calderon, H. Y. Chen, and K. W. Scott, "Olefin Metathesis - a Novel Reaction for Skeletal Transformations of Unsaturated Hydrocarbons," (in English), *Tetrahedron Letters*, no. 34, pp. 3327-&, 1967.
- [17] R. H. Grubbs, "Olefin metathesis," (in English), *Tetrahedron*, vol. 60, no. 34, pp. 7117-7140, Aug 16 2004.
- [18] J. L. Herisson and Y. Chauvin, "Transformation Catalysis of Olefins by Tungsten Complexes .2. Telomerization of Cyclic Olefins in Presence of Acyclic Olefins," (in French), *Makromolekulare Chemie*, vol. 141, no. Feb9, pp. 161-&, 1971.
- [19] A. Furstner, "Olefin metathesis and beyond," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 39, no. 17, pp. 3012-3043, 2000.
- [20] R. H. Grubbs and S. Chang, "Recent advances in olefin metathesis and its application in organic synthesis," (in English), *Tetrahedron*, vol. 54, no. 18, pp. 4413-4450, Apr 30 1998.

- [21] M. Schuster and S. Blechert, "Olefin metathesis in organic chemistry," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 36, no. 19, pp. 2037-2056, Oct 17 1997.
- [22] S. J. Connon and S. Blechert, "Recent developments in olefin cross-metathesis," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 42, no. 17, pp. 1900-1923, 2003.
- [23] A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, and R. H. Grubbs, "Synthesis of functionalized olefins by cross and ring-closing metatheses," (in English), *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 15, pp. 3783-3784, Apr 19 2000.
- [24] S. Imhof, S. Randl, and S. Blechert, "Ruthenium catalysed cross metathesis with fluorinated olefins," (in English), *Chemical Communications*, no. 17, pp. 1692-1693, Sep 7 2001.
- [25] K. Zukowska, A. Szadkowska, and K. Grela, "Olefin Metathesis," in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*, vol. 6, 2013, pp. 105-126.
- [26] M. Lindmarkhamberg and K. B. Wagener, "Acyclic Metathesis Polymerization - the Olefin Metathesis Reaction of 1,5-Hexadiene and 1,9-Decadiene," (in English), *Macromolecules*, vol. 20, no. 11, pp. 2949-2951, Nov 1987.
- [27] D. Tindall and K. B. Wagener, "Using admet to make segmented copolymers.," (in English), *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 215, pp. U407-U408, Apr 2 1998.
- [28] T. W. Baughman and K. B. Wagener, "Recent advances in ADMET polymerization," (in English), *Metathesis Polymerization*, vol. 176, pp. 1-42, 2005.
- [29] K. B. Wagener, J. M. Boncella, and J. G. Nel, "Acyclic Diene Metathesis (Admet) Polymerization," (in English), *Macromolecules*, vol. 24, no. 10, pp. 2649-2657, May 13 1991.
- [30] A. Furstner, "Recent advancements in ring closing olefin metathesis," (in English), *Topics in Catalysis*, vol. 4, no. 3-4, pp. 285-299, 1997.

- [31] A. Deiters and S. F. Martin, "Synthesis of oxygen- and nitrogen-containing heterocycles by ring-closing metathesis," (in English), *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 5, pp. 2199-2238, May 2004.
- [32] M. R. Buchmeiser, "Homogeneous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition-metal alkylidenes: Fundamentals and applications in the preparation of advanced materials," (in English), *Chemical Reviews*, vol. 100, no. 4, pp. 1565-1604, Apr 2000.
- [33] M. E. Piotti, "Ring opening metathesis polymerization," (in English), *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, vol. 4, no. 6, pp. 539-547, Dec 1999.
- [34] B. De Clercq and F. Verpoort, "Assessing the scope of the introduction of Schiff bases as co-ligands for monometallic and homobimetallic ruthenium ring-opening metathesis polymerisation and ring-closing metathesis initiators," (in English), *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 344, no. 6-7, pp. 639-648, Aug 2002.
- [35] K. J. Ivin, G. Lapienis, and J. J. Rooney, "Ring-Opening Copolymerization of Cycloalkenes Investigated by C-13 Nmr-Spectroscopy," (in English), *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 183, no. 1, pp. 9-28, 1982.
- [36] G. Natta, G. Dallasta, G. Donegani, and G. Mazzanti, "Stereospecific Homopolymerization of Cyclopentene," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 3, no. 11, pp. 723-&, 1964.
- [37] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, and J. W. Ziller, "Syntheses and Activities of New Single-Component, Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts," (in English), *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 21, pp. 9858-9859, Oct 20 1993.
- [38] R. R. Schrock, "Recent Advances in the Chemistry and Applications of High Oxidation-State Alkylidene Complexes," (in English), *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 7, pp. 1447-1454, Jul 1994.
- [39] P. Schwab, R. H. Grubbs, and J. W. Ziller, "Synthesis and applications of  $\text{RuCl}_2(\text{=CHR})(\text{PR}(3))_2$ : The influence of the alkylidene moiety on metathesis

- activity," (in English), *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 1, pp. 100-110, Jan 10 1996.
- [40] S. Karabulut and Y. Imamoglu, "Recent Advances in the Applications of Electrochemically Generated Molybdenum and Tungsten-Based Catalysts for the Olefins Metathesis," (in English), *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, vol. 38, no. 10, pp. 734-741, 2008.
- [41] K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*. London: Academic Press, 1983.
- [42] V. A. Khodzhemirov, V. A. Evdokimova, and V. M. Cherednichenko, "Interaction of WCl<sub>6</sub> with Alcohols and Activity of Obtained Catalysts in Cyclopentene Polymerization," (in Russian), *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*, vol. 18, no. 3, pp. 509-514, 1976.
- [43] K. J. Ivin, "Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts," *NATO ASI series C*, p. 326, 1990.
- [44] N. Calderon, *Chemical & Engineering News*, vol. 45, p. 51, 1967.
- [45] N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, and K. W. Scott, "Olefin Metathesis .I. Acyclic Vinylenic Hydrocarbons," (in English), *Journal of the American Chemical Society*, vol. 90, no. 15, pp. 4133-&, 1968.
- [46] J. L. Herisson, Y. Chauvin, N. H. Phung, and G. Lefebvre, "Conversion of Acyclic Olefins by Homogeneous and Heterogeneous Catalysts with a Tungsten Base," (in French), *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C*, vol. 269, no. 13, pp. 661-&, 1969.
- [47] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, and W. Wagner, "Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition-Metals .50. Methylrhenium Oxides - Synthesis from R<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Catalytic Activity in Olefin Metathesis," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition in English*, vol. 27, no. 3, pp. 394-396, Mar 1988.
- [48] R. H. Grubbs and S. J. Swetnick, "Mechanism of Olefin Metathesis over a Supported Molybdenum Catalyst," (in English), *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 8, no. 1-3, pp. 25-36, 1980.

- [49] F. Pennella, "The Metathesis of Hexenes over Tungsten-Oxide on Silica in the Presence of Hydrocarbons with Functional-Groups," (in English), *Journal of Catalysis*, vol. 69, no. 1, pp. 206-208, 1981.
- [50] P. Gunther *et al.*, "Ring Opening Polymerization of Cyclopentene (Catalysts, Polymerization, Product Properties)," (in German), *Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 14, no. Nov6, pp. 87-&, 1970.
- [51] C. Tanielian, R. Kieffer, and A. Harfouch, "Photocatalysis Applied to Metathesis in the Case of the W(Co)<sub>6</sub>-Ccl<sub>4</sub>-Hv System - Properties of the Precursors and Role of the Solvent," (in French), *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 10, no. 3, pp. 269-284, 1981.
- [52] H. Lehmkuhl, "Preparative Scope of Organometallic Electrochemistry," (in English), *Synthesis-Stuttgart*, no. 7, pp. 377-396, 1973.
- [53] M. Gilet, A. Mortreux, J. Nicole, and F. Petit, "New Efficient Route to Alkene Metathesis Catalysts - Electrogeneration of Catalytically Active Species from Tungsten Hexachloride," (in English), *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, no. 12, pp. 521-522, 1979.
- [54] B. Duz, K. Pekmez, Y. Imamoglu, S. Suzer, and A. Yildiz, "Electrochemically generated catalyst system with increased specificity and efficiency for olefin metathesis," (in English), *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 684, no. 1-2, pp. 77-81, Nov 1 2003.
- [55] S. Cetinkaya, B. Duz, and Y. Imamoglu, "Electrochemically reduced tungsten-based active species as catalysts for cross-metathesis reactions: cross-metathesis of non-functionalized olefins," (in English), *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 17, no. 4, pp. 232-235, Apr 2003.
- [56] S. Cetinkaya, B. Duz, and Y. Imamoglu, "Electrochemically reduced tungsten-based active species as catalysts for cross-metathesis reactions: cross-metathesis of erucic acid with 2-octene," (in English), *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 18, no. 1, pp. 19-22, Jan 2004.
- [57] S. Cetinkaya, S. Karabulut, B. Duz, and Y. Imamoglu, "Synthesis and characterization of polyoctenamer with WCl<sub>6</sub>-e(-)Al-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> catalyst system via

- ring-opening metathesis polymerization," (in English), *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 347-351, Mar 2005.
- [58] O. Dereli, C. Aydogdu, B. Duz, and Y. Imamoglu, "Application of electrochemically generated molybdenum-based catalyst system to the ring-opening metathesis polymerization of norbornene and a comparison with the tungsten analogue," (in English), *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 19, no. 7, pp. 834-840, Jul 2005.
- [59] O. Dereli, B. Duz, B. Zumreoglu-Karan, and Y. Imamoglu, "Electrochemically generated tungsten-based active species as catalysts for metathesis-related reactions: 2. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene," (in English), *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 18, no. 3, pp. 130-134, Mar 2004.
- [60] S. Karabulut, S. Cetinkaya, B. Duz, and Y. Imamoglu, "Ring-opening metathesis polymerization of cyclododecene using an electrochemically reduced tungsten-based catalyst," (in English), *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 18, no. 8, pp. 375-379, Aug 2004.
- [61] S. Karabulut, S. Cetinkaya, and Y. Imamoglu, "Electrochemically reduced tungsten-based active species as catalysts for metathesis-related reactions: ring-opening metathesis copolymerization of cyclopentene with cyclooctene," (in English), *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 19, no. 9, pp. 997-1001, Sep 2005.
- [62] R. H. Grubbs, S. Swetnick, and S. C. H. Su, "Hybrid Catalyst Metathesis Catalysts Attached to Polystyrene Copolymer," (in English), *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 3, no. 1-3, pp. 11-15, 1977.
- [63] S. Tamagaki, R. J. Card, and D. C. Neckers, "(Polystyryl)pyridine)(Tetracarbonyl)Tungsten - Active, Reusable Heterogeneous Catalyst for Metathesis of Internal Olefins," (in English), *Journal of the American Chemical Society*, vol. 100, no. 21, pp. 6635-6639, 1978.
- [64] S. Warwel and P. Buschmeyer, "Olefin Metathesis .5. Olefin Metathesis with Polymer-Bound Tungsten Complexes," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition in English*, vol. 17, no. 2, pp. 131-132, 1978.

- [65] M. Berglund and C. Andersson, "Polar Organic Polymer as Catalyst Support in the Olefin Metathesis Reaction," (in English), *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 36, no. 3, pp. 375-386, Aug 1986.
- [66] J. A. K. Duplessis, J. J. Pienaar, and H. C. M. Vosloo, "The Metathesis of Octene-1 with  $Rn(CH_3)_3Clw(Co)_5/C_2H_5AlCl_2$  as Catalytic-System," (in English), *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 46, no. 1-3, pp. 287-295, Jul 30 1988.
- [67] S. T. Nguyen and R. H. Grubbs, "The Syntheses and Activities of Polystyrene-Supported Olefin Metathesis Catalysts Based on  $Cl-2(Pr(3))(2)Ru=Ch-CH=Cph(2)$ ," (in English), *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 497, no. 1-2, pp. 195-200, Jul 26 1995.
- [68] H. Li, Z. Wang, and B. He, "Ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene by tungsten catalysts supported on polystyrene1," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 147, no. 1-2, pp. 83-88, 11/17/ 1999.
- [69] H. Li, Z. Wang, Y. Wang, and B. He, "Ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene catalyzed by a polymer-supported tungsten catalyst," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 33, no. 2, pp. 193-200, 1997/08/01 1997.
- [70] M. Ahmed, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, S. M. Cramp, and P. A. Procopiou, "A recyclable 'boomerang' polymer-supported ruthenium catalyst for olefin metathesis," (in English), *Tetrahedron Letters*, vol. 40, no. 49, pp. 8657-8662, Dec 3 1999.
- [71] M. Ahmed, T. Arnauld, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, and P. A. Procopiou, "Second generation recyclable 'boomerang' polymer supported catalysts for olefin metathesis: Application of arduengo carbene complexes," (in English), *Synlett*, no. 7, pp. 1007-1009, Jul 2000.
- [72] J. A. Tripp, J. A. Stein, F. Svec, and J. M. J. Frechet, ""Reactive filtration": Use of functionalized porous polymer monoliths as scavengers in solution-phase synthesis," (in English), *Organic Letters*, vol. 2, no. 2, pp. 195-198, Jan 27 2000.
- [73] J. A. Tripp, F. Svec, and J. M. J. Frechet, "Grafted macroporous polymer monolithic disks: A new format of scavengers for solution-phase combinatorial chemistry," (in English), *Journal of Combinatorial Chemistry*, vol. 3, no. 2, pp. 216-223, Mar-Apr 2001.

- [74] M. Mayr, B. Mayr, and M. R. Buchmeiser, "Monolithic materials: New high-performance supports for permanently immobilized metathesis catalysts," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 40, no. 20, pp. 3839-+, 2001.
- [75] W. A. Herrmann, A. W. Stumpf, T. Priermeier, S. Bogdanovic, V. Dufaud, and J. M. Basset, "A molecularly defined, grafted olefin metathesis catalyst from tris(neopentyl)nitridomolybdenum(vi)," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition in English*, vol. 35, no. 23-24, pp. 2803-2805, Dec 20 1996.
- [76] J. Dowden and J. Savovic, "Olefin metathesis in non-degassed solvent using a recyclable, polymer supported alkylideneruthenium," (in English), *Chemical Communications*, no. 01, pp. 37-38, 2001.
- [77] J. P. Gallivan, J. P. Jordan, and R. H. Grubbs, "A neutral, water-soluble olefin metathesis catalyst based on an N-heterocyclic carbene ligand," (in English), *Tetrahedron Letters*, vol. 46, no. 15, pp. 2577-2580, Apr 11 2005.
- [78] M. Al-Hashimi, M. D. Abu Bakar, K. Elsaid, D. E. Bergbreiter, and H. S. Bazzi, "Ring-opening metathesis polymerization using polyisobutylene supported Grubbs second-generation catalyst," (in English), *Rsc Advances*, vol. 4, no. 82, pp. 43766-43771, 2014.
- [79] S. Warwel, "Industriechemikalien durch Olefin-Metathese natürlicher Fettsäureester," *Nachrichten aus der Chemie*, vol. 40, no. 3, pp. 314-320, 1992.
- [80] R. F. Ohm, "Polynorbornene - Porous Polymer," (in English), *Chemtech*, vol. 10, no. 3, pp. 183-187, 1980.
- [81] A. H. Marbach, R., "The Evolution of Polynorbornene," *Rubber World*, p. 30, 1989.
- [82] D. S. Breslow, "Metathesis Polymerization," (in English), *Progress in Polymer Science*, vol. 18, no. 6, pp. 1141-1195, 1993.
- [83] A. Nickel and B. D. Edgecombe, "4.30 - Industrial Applications of ROMP A2 - Matyjaszewski, Krzysztof," in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, M. Möller, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2012, pp. 749-759.
- [84] B. Gülbakan, C. Uzun, Ö. Çelikbıçak, O. Güven, and B. Salih, "Solid phase extraction of organochlorine pesticides with modified poly (styrene-

- divinylbenzene) microbeads using home-made solid phase extraction syringes," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 68, no. 2, pp. 580-593, 2008.
- [85] F. Verpoort, A. R. Bossuyt, L. Verdonck, and B. Coussens, "Catalytic activity of supported tungsten phenoxide complexes in olefin metathesis; XPS characterization; Application of molecular modelling to surface organometallic chemistry," (in English), *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, vol. 115, no. 1, pp. 207-218, Jan 14 1997.
- [86] K. J. Ivin, D. T. Laverty, J. H. Odonnell, J. J. Rooney, and C. D. Stewart, "Cis-Trans Double-Bond Distribution in Poly(1,3-Cyclopentylenevinylene) - Dependence on Metathesis Catalyst, Co-Catalyst, and Additives," (in English), *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 180, no. 8, pp. 1989-2000, 1979.
- [87] K. J. Ivin, D. T. Laverty, and J. J. Rooney, "C-13 Nmr-Spectra of Poly(1-Pentenylene) and Poly(1,3-Cyclopentylenevinylene)," (in English), *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 178, no. 5, pp. 1545-1560, 1977.
- [88] K. J. Ivin, D. T. Laverty, and J. J. Rooney, "Ring-Opening Polymerization of 3 Cycloalkenes - Random and Block Distribution of Cis-Double Bond and Trans-Double Bond in Chains," (in English), *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 179, no. 1, pp. 253-258, 1978.
- [89] G. Natta, G. Dallasta, I. W. Bassi, and G. Carella, "Stereospecific Ring Cleavage Homopolymerization of Cycloolefins and Structural Examination of Resulting Homologous Series of Linear Crystalline Trans Polyalkenamers," (in English), *Makromolekulare Chemie*, vol. 91, no. Feb, pp. 87-&, 1966.
- [90] T. J. Katz and N. Acton, "Metathesis Induced by (Phenylmethoxycarbene) Pentacarbonyltungsten," (in English), *Tetrahedron Letters*, no. 47, pp. 4251-4254, 1976.

# ÖZGEÇMİŞ

## Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Aslı ÜNAL

Doğum Yeri : Zonguldak

Medeni Hali : Bekar

E-posta : [asli.unal@hacettepe.edu.tr](mailto:asli.unal@hacettepe.edu.tr)

## Eğitim

Lise : Zonguldak Atatürk Anadolu Lisesi

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Temel Bilimleri Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce

## Deneyim Alanları

Katalitik kimya

## Tezden Üretilmiş Projeler

Bu tez çalışması, Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından 014D11601002-677 nolu proje ile desteklenmiştir.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 21/06/2017

Tez Başlığı / Konusu: TUNGSTEN ARİLOKSİT KOMPLEKSİNİN MODİFİYE EDİLMİŞ PS-DVB MİKROKÜRELERİNE İMMOBİLİZASYONU VE OLEFİNLERİN HALKA AÇILIM METATEZ POLİMERİZASYONUNA UYGULANMASI

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 82 sayfalık kısmına ilişkin, 21/06/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 2'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/~~10111~~
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza 21/06/2017

Adı Soyadı: Aslı ÜNAL

Öğrenci No: N13124947

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Kimya

Statüsü:  Y.Lisans  Doktora  Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Bülent DÜZ

(Unvan, Ad Soyad, İmza)